



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](#)

공학석사 학위논문

세정흡수탑에서 배출되는 황화수소 악취  
저감 방법

(A study of methods to reduce hydrogen sulfide  
emission from gas scrubber)

울산대학교 산업대학원

환경공학전공

이 창 로

세정흡수탑에서 배출되는 황화수소  
악취 저감 방법

지도교수 오 석 영

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2019년 6월

울산대학교 산업대학원

환경공학전공

이 창 로

이창로의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원 오 석 영 

심사위원 박 흥 석 (인) 

심사위원 이 병 규 (인) 

울산대학교 산업대학원

2019년 6월

## 국문요약

최근 악취에 의한 민원이 증가하면서 국내에서도 악취 및 VOC에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 산업현장에서 황화수소는 지정악취물질 22가지에 포함되어 있는 관리물질로서 계란썩는 냄새 특성을 갖는 유황계 악취물질로서 암모니아와 함께 국내 하수처리장의 대표 악취물질로 부각 되고 있으며, 역치(Threshold Odor Value)는 0.00047ppm<sub>v</sub> 매우 낮은 특성으로 공기회석 관능배수에 의한 악취기준이내 관리가 쉽지 않은 악취물질로 분류된다.

1차금속제조 과정에서 발생폐수는 중금속 성분 높으며, 이 제거방법은 수유화소다(NaSH) 중금속 제거제를 사용하여 황화물 결합 형태로 제거하며, 반응과정에 잉여 황화수소(H<sub>2</sub>S)가스 악취물질은 세정흡수탑(gas scrubber)로 보내어 중화처리 후 대기로 보내고 있다. 세정흡수탑 배출구를 통해 배출되는 황화수소 악취물질이 기준이내로 관리 할 수 있는 방법을 찾기 위해 본 연구 실험을 하였다.

1) Scrubber의 NaOH 중화제를 pH 13이상 높게 유지한 채 Scrubber 상단부에 악취 제거제를 분사시켜 측정을 해 보았으나 충분한 접촉시간이 없어 효과는 없었다. 2) 폐수처리장 1기 Scrubber 운영하는 것을 처리 효율을 높이기 위해 증설을 통해 1, 2차 Scrubber 구성시켜 음식물처리시설의 Taesung Mercaptane Scavenger를 이용해 1, 2호 Scrubber 사용한 결과 냄새 제거는 50%정도로, 기준이내는 어렵고 또한 소모량이 많아 효율적이지 않았다. 3) Scrubber 1호기 pH 13이상, 2호기는 pH 12.6이상 유지, 황화수소 불검출로 하여 실험한 결과 NaOH와 황화수소 제거과정에 Na<sub>2</sub>S, NaSH생성물질 고유냄새로 기준이내가 되지 않았다. 4) Scrubber 1호기 pH 13이상, 2호기 pH 12.6이상 유지시켜 황화수소 불검출로 만든 후 Taesung Hydrogen sulfide capture 강력한 산화제로 구성된 제거제를 제조하여 2호기 Scrubber NaOH 순환액에 2%조제로 악취기준이내 확인되었다. 이는 강력산화제 Taesung hydrogen sulfide capture 약품이 황화수소가스와 NaOH약품 중화 후 NaSH, Na<sub>2</sub>S 생성물을 황산염(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)으로 변형시켜 고유냄새를 없애므로 냄새가 나지 않았다. 사업장에서 Scrubber 배출구를 통해 배출되는 황화수소 악취물질은 중화제거 과정으로 생성물 고유냄새가 제거하여야만 악취기준이내 충족 됨으로 첨가제로 산화제를 이용한 처리 방법도 효과적인 개선이라고 확인하였다.

# 목 차

국문요약 .....	i
목차 .....	ii
List of Tables .....	iii
List of Figures .....	iv
1. 서론 .....	1
2. 연구내용 및 방법 .....	2
2.1 이론적 배경 .....	2
2.1.1 악취물질의 특성 .....	2
2.1.2 악취방지법 규제대상물질 .....	5
2.2 분석방법 .....	7
2.2.1 기기 분석법 .....	7
2.2.2 악취 전용 센서 .....	11
2.2.3 공기 희석 관능법 .....	12
2.3 연구방법 .....	17
2.3.1 실험대상 .....	17
2.3.2 폐수처리 계통도 .....	18
2.3.3 중금속 제거 방법 .....	18
2.3.4 악취방지시설 구성도 .....	19
2.3.5 실험 방법 .....	19
3. 연구결과 및 고찰 .....	20
3.1 Scrubber 배출구에서 발생하는 냄새원인 물질 분석 및 운전조건 .....	20

3.2 Scrubber 후단 분사 노즐을 삽입하여 처리하는 방법 .....	22
3.3 Scrubber 순환액에 제거제 투입하여 처리하는 방법 .....	23
3.4 2호기 Scrubber 순환액에 제거제 혼용해서 처리하는 방법 .....	26
4. 결론 .....	28
참고문헌 .....	29
Abstract .....	30

## List of Tables

<Table 1> Odor characteristic by odor substance .....	4
<Table 2> Physicochemical properties of odor controlled substances[I] .....	5
<Table 3> Physicochemical properties of odor controlled substances[II] .....	6
<Table 4> Analytical method by substance .....	7
<Table 5> Mean value and table of standard odor .....	13
<Table 6> Smell test result by spray method .....	22
<Table 7> Results after applying Taesung Mercaptane Scavenger .....	23
<Table 8> Results after applying Taesung Hydrogen sulfide capture .....	26

## List of Figures

[Fig 1] Flow chart of sample analysis by ingredient .....	7
[Fig 2] Desorption process of adsorbed component .....	8
[Fig 3] Trap cooling process for adsorption of the analyte .....	8
[Fig 4] The process of adsorbing the analyte to the adsorption trap .....	9
[Fig 5] The process of cooling adsorption trap .....	10
[Fig 6] Quantitative and qualitative analysis process .....	10
[Fig 7] Absorbing process of the test substance .....	11
[Fig 8] Quantitative analysis step with UV .....	11
[Fig 9] Odor sensor for odor measurement .....	12
[Fig 10] How to conduct olfaction test .....	13
[Fig 11] How to set up a test strip .....	14
[Fig 12] Pure air manufacturing equipment .....	15
[Fig 13] Manufacture of standard gas .....	16
[Fig 14] Preparation of evaluation sample .....	16
[Fig 15] Sensory evaluation .....	17
[Fig 16] A company wastewater treatment system .....	18
[Fig 17] Gas scrubber configuration diagram .....	19
[Fig 18] Chromatogram of sulfur compounds generated at the outlet .....	20
[Fig 19] Chromatogram analysis before and after scrubber .....	20

[Fig 20] Scrubber operation configuration .....	21
[Fig 21] Injection experiment scrubber .....	21
[Fig 22] Spray experiment of injection nozzle .....	21
[Fig 23] Spray test system used in field experiments .....	22
[Fig 24] Experiment by injecting Taesung Mercaptane Scavenger .....	23
[Fig 25] Scrubber operation method using NaOH .....	24
[Fig 26] pH meter efficient operation method .....	25
[Fig 27] Operation method of scrubber using Taesung Hydrogen sulfide capture	26
[Fig 28] Reaction diagram of remover .....	27

# 1. 서론

황화수소( $H_2S$ )물질은 우리나라 대기환경보전법 시행규칙 별표1에 대기오염물질로 지정, 배출허용기준이 설정 규제되고 있으며, 2005년 2월 10일 부터는 악취방지법이 제정·시행됨에 따라 동법 시행규칙 별표1 지정악취물질 22가지 물질에도 포함되어 관리 규제하고 있다.(1) 산업현장에서는 대기환경보전법에 의한 배출허용기준 준수와 동시에 악취방지법에 의한 배출허용기준을 준수하여야 한다.

최근 악취에 의한 민원이 증가하면서 국내에서도 악취 및 VOC에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 황화수소는 계란썩는 냄새 특성을 갖는 유황계 악취물질로서 암모니아와 함께 국내 하수처리장 발생악취의 대표적인 악취물질로 부각되고 있으며, 역치(Threshold Odor Value)는 0.00047ppm<sub>v</sub> 정도로 알려져 있다.(2)

황화수소 악취 처리 방식으로 널리 사용되어온 흡수법, 흡착법, 직접연소법 등이 안고 있는 문제점을 보완하기 위해 근래에는 시설비와 운전비용이 저렴하고 2차 오염물 생성의 우려가 없는 생물학적 탈취공정이 새로운 악취 제어기술로 각광받고 있다.(3) 악취방지법에 의한 배출허용기준은 공기희석관능법과 기기분석법으로 규제하고 있다. 배출허용기준 측정은 공기희석 관능법에 의한 복합악취를 원칙으로 규정하고 있으며, 배출구의 악취물질 여부를 확인할 필요가 있는 경우는 지정악취물질에 대한 기기분석법으로 농도측정을 하도록 규정하고 있다.(4)

황화수소 악취 발생공정은 하수처리장, 펄프시설, 원유정제시설 등 원료 취급과정에서 생성 배출되는 것을 포집하여 처리하는 경우가 있으며, 비철제련금속 등 중금속폐수가 발생하는 사업장에서는 황화수소가스를 폐수 반응조에서 생성시켜 황화물금속 형태로 결합시켜 슬러지로 제거시키는 방법을 이용하고 있다. 그 제거제는 30%NaSH(수유화소다)를 이용하여 중금속 제거로 쓰이고 있으며, 폐수처리 과정에 잉여  $H_2S$ 가스는 gas scrubber로 유입시켜 알칼리 중화제로 제거하고 있다. 산업단지에 위치한 악취배출시설 사업장은 배출구에서 복합악취 기준으로 500~1000배로 분류되어 있으며, 울산은 대규모의 석유화학, 정유, 비료, 자동차, 조선업 등 다양한 악취물질 배출사업장이 국가산업단지 내에 밀집되어 있어 매년 악취로 인한 생활 어려움을 호소하는 민원이 증가하는 추세로 울산·미포국가산업단지, 온산국가산업단지, 울주군 산동면 하잠리일원, 울주군 삼동면 조일리 일원 지역은 공업지역 기준으로 1000배 보다 강한 500배 악취기준을 준수토록 고시하고 있다.(5)

본 연구에서는 울산 산업단지에 위치한 비철금속업체의 폐수처리장에서 30%NaSH 약품을 이용하여 중금속 처리과정에 발생하는 황화수소 악취물질을 엄격한 배출허용기준 이내로 처리할 수 있는 경제적, 기술적, 효율적인 방안을 강구토록 하여 현장 적용시켜 새로이 시행된 악취방지법의 엄격한 배출허용기준을 준수할 수 있는 활용자료로 이용하고자 한다.

## 2. 연구내용 및 방법

### 2-1. 이론적 배경

냄새는 향과 같이 좋은 냄새와 하수구 냄새와 같은 불쾌한 냄새가 있다. 이러한 불쾌한 냄새를 일반적으로 악취라고 한다. 우리나라의 악취방지법 제2조에서는 악취를 “황화수소, 메르캅탄류, 아민류 기타 자극성이 있는 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새를 말한다”라고 정의하고 있다.(6)

악취물질은 대기오염물질의 한 종류이며, 휘발성 유기화합물(VOCs)과 비슷한 특성을 갖고 있으므로 비슷하게 취급되는 경향도 있지만 악취는 불쾌감을 유발한다는 점이 다른 대기오염물질과의 가장 큰 차이점이다. 현재 우리나라의 악취규제 대상 물질은 22가지(암모니아, 메틸메르캅탄, 황화수소, 다이메틸설파이드, 다이메틸다이설파이드, 트라이메틸아민, 아세트알데하이드, 스타이렌, 프로피온알데하이드, n-발레르알데하이드, i-발레르알데하이드, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸아이소부틸케톤, 뷰틸아세테이트, 프로피온산, n-뷰틸산, n-발레르산, i-발레르산, i-뷰틸알콜)이다.(7)

악취물질은 육안식별이 불가능하며, 인간의 후각에 의존적인 정신적, 생리학적 스트레스를 유발하는 감각성 오염물질이다. 발생원이 매우 다양하므로 단일물질보다는 여러 화합물의 복합적 성질에 의해 발생한다. 또한 기상상태, 인간의 감각 등 여러 요인에 의해 영향을 받으므로 객관적인 측정 및 평가가 매우 어려운 오염물질이다.

#### 2.1.1 악취물질의 특성

##### (가) 주관적인 오염물질

특정한 냄새를 악취로 인식하는 것은 개인별 특성(성별, 연령, 건강상태, 흡연유무), 사회문화적인 특성, 지역적 특성 등에 따라 다르다. 개인에 따라 악취의 최소감지값(악취를 느낄 수 있는 최저농도)이 10배 이상 차이가 나는 것으로 알려져 있다. 또한 냄새에 노출되는 시간에 따라서 향기를 악취로 인식하는 경우도 있으므로 특정 냄새에 대해서 악취라고 규정하는 것과 대기 환경중의 악취오염도를 평가하는 것에는 어려움이 따른다.(8)

(나) 후각에 의한 악취감지 특성

악취는 후각의 냄새인지 메커니즘에 따라 냄새를 인지하는 정도가 다르다. 일반적으로 냄새의 냄새유발 물질의 농도는 로그값에 비례한다. 따라서 냄새의 세기는 농도 변화에 둔감하다. 예를 들어, 농도가 100배 정도 감소된 후에야 냄새세기의 감소를 인지할 수 있다.(9)

한편, 시간이 경과함에 따라 냄새에 익숙해지는 후각의 피로현상 때문에 동일한 악취가 지속적으로 배출되는 사업장의 노동자나 주변지역에 거주하는 주민들은 평소에 악취를 느끼지 못하는 경우가 있다. 또한 악취는 다른 물질의 영향으로 인해 세기가 감소하거나 증가할 수 있다. 방향제 등을 살포함으로써 대기 중의 악취물질의 농도를 저감하지 않고도 악취를 제거할 수 있다. 따라서 악취오염은 단순히 농도개념으로 접근할 수 없는 복잡성을 가지고 있다.

(다) 기상인자의 관계

악취는 온도와 밀접한 관계에 있다. 일반적으로 악취물질은 26~30℃에서 강한 영향을 미치며 온도가 낮을 수록 세기가 감소하는 경향이 있다. 또한 상대습도 60~80%에서 악취에 보다 민감하다.(10)

(라) 건강에 미치는 영향

● 호흡기

악취를 맡으면 반사적으로 호흡이 멈춰지고 호흡수와 호흡의 깊이가 감소된다.

● 순환기

악취는 혈압의 상승 등에 의한 정신적 불안을 유발한다.

● 소화기

후각은 미각과 밀접한 관련이 있기 때문에 악취는 위장활동을 억제하고 소화액의 분비를 저해하여 식욕감퇴, 수분섭취의 저하를 일으키며 심한 경우에는 구토를 일으킨다.

● 수면장애

장기적으로 악취에 노출되면 안정감을 잃게 되고 마음이 조급해지며, 심한 경우 히스테리 상태가 되는 등 정신적 작용으로 인한 영향이 크다. 따라서 악취로 인한 수면장애를 유발할 수 있다.

● 두통 및 구토

악취에 의한 두통이나 구토를 호소하는 경우가 많다. 또한 장시간 동안 향기에 노출되어도 악취와 비슷한 현상이 일어난다.(11)

(마) 악취물질의 다양성

냄새를 유발하는 화학물질의 종류는 매우 다양하며, 이 중 1,000여종 이상이 주요 악취물질이라고 알려져 있다. 일반적으로 환경 중에서 느낄 수 있는 악취의 종류는 크게 부패성 냄새, 암모니아 냄새, 땀 냄새, 강한 자극적인 냄새, 가솔린 냄새 등으로 나눌 수 있다. 악취물질에 따른 냄새특성은 [Table 1]과 같다.

[Table 1] Odor characteristic by odor substance(12)

화합물	악취특성	악취 물질명
황화합물	양파, 양배추 썩는 냄새	메르캅탄(CH <sub>3</sub> SH), 황화메틸[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S], 이황화메틸(CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub> ) 등
	계란 썩는 냄새	황화수소(H <sub>2</sub> S) 등
질소화합물	분뇨 냄새	암모니아(NH <sub>3</sub> ), 에틸아민(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) 등
	생선 썩는 냄새	메틸아민(CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ), 트리메틸아민[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N] 등
알데히드류	자극적이며, 새콤하고 타는 듯한 냄새	아세트알데히드(CH <sub>3</sub> CHO), 프로피온알데히드(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO), 노말부틸알데히드[(CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHO], 이소부틸알데히드[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCHO], 노말발레르알데히드[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CHO], 이소발베르알데히드[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CHO] 등
탄화수소류	자극적인 신나 냄새	아세트산 에틸(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ), 메틸이소부틸 케톤[CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] 등
	가솔린 냄새	톨루엔(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> ), 스티렌(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub> ), 자일렌[(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] 등
지방산류	자극적인 신 냄새	프로피온산(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH) 등
	땀 냄새	노말 부티르산[(CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH] 등
	젖은 구두에서 나는 냄새	노말 발레르산[(CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH, 이소 발레르산[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> COOH] 등
할로젠 원소	자극적인 냄새 자극성 냄새	염소, 불소 등

● 황화합물

황화물로는 황화수소, 메르캅탄류, 황화알킬류가 있으며 아주 낮은 농도에도 악취를 느낄 수 있으며 자극성이 강하고 하수, 분뇨, 축산폐수 처리장 및 생선처리공장, 화학공장, 음식물쓰레기 퇴비화 공정 등의 시설에서의 주요한 악취 원인물질이다.

● 질소화합물

암모니아가 대표적이며, 저분자 물질의 아민류로서는 메틸아민, 디에틸아민 등이 있다. 주요 발생원은 축산사업장, 계분건조공장, 분뇨 및 하수처리장, 비료제조공장, 쓰레기처리장, 음식물쓰레기 퇴비화 공정 등이며, 저농도에서도 감지가 가능하고 강한 자극성이 있다.

● 방향족 탄화수소류

방향족 탄화수소류는 벤젠과 화학적 성질이 비슷하며 스티렌이 주요 악취유발물질로서 육각 또는 고리모양의 분자구조를 가지고 있다. 황 또는 질소산화물보다는 악취가 덜한 편이나, 자극성이 있는 악취물질이며 장기 노출 시 인체에 유해하다. 석유화학공장, FRP제조공장, 합판 또는 접착제 제조공장 등에서 발생한다.

● 알데히드류, 케톤류

알데히드와 케톤은 극성화합물이며 석유화학공장, 비료제조공장, 담배제조공장, 초산제조공장, 생선처리공장 등에서 발생하고 인체에 유해한 물질이다.

● 에스테르류

작은 분자량을 가진 에스테르류는 과일의 향기를 갖고 있는 물질이 있으며, 초산제조공장, 아크릴제조공장 등에서 발생하는 악취이다. 이외에도 지방산, 지방족알콜 등도 대표적인 악취물질이다.

**2.1.2 악취방지법에서 악취규제 대상물질**

현재, 우리나라의 악취방지법 대상물질은 22종이며 가장 빈번히 악취를 유발하는 물질들을 선정하여 관리하고 있다.(13)

[Table 2] Physicochemical properties of odor controlled substance(I)(13)

물질명	화학식	분자량	비중	녹는점(°C)	끓는점(°C)
암모니아	NH <sub>3</sub>	17.03	-	-77.7	-33.4
메틸메르캅탄	CH <sub>3</sub> SH	48.11	0.896	-121	6
황화수소	H <sub>2</sub> S	34.08	-	-82.9	-60.4
황화메틸	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	62.14	0.845	-83.2	37.5
이황화메틸	CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub>	94.20	1.057	액체	116~8
트릴메탈아민	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	59.11	0.662	-124	3
아세트알데히드	CH <sub>3</sub> CHO	44.05	0.784	-123.3	20.8
스티렌	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	104.15	0.907	-31	145.8
프로피온알데히드	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	58.08	0.8058	-80.05	47.93

노르말부틸알데히드	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$	72.11	0.8049	-99	75.7
이소부틸알데히드	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	72.11	0.7904	-65.9	64.2
노르말발레르알데히드	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$	86.14	0.8105	-91.5	102.5
이소발레르알데히드	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$	86.14	0.8004	액체	92.5
이소부탄올	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	74.12	0.8018	-108	108
아세트산에틸	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	88.11	0.9005	-83.6	76.82
메틸이소부틸케톤	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	100.16	0.7960	-84.7	115.9
톨루엔	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	92.14	0.8716	-95	110.8
자일렌	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	106.17	0.861	-47.4	138.4
프로피온산	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	74.08	0.999	-22	141
노르말부티르산	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	88.11	0.959	-5.7	163.5
노르말발레르산	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	102.14	0.939	-34.5	187.0
이소발레르산	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	102.14	0.928	-37.6	176.5

[Table 3] Physicochemical properties of odor controlled substance(II)(13)

물질명	최소감지값(ppm)	수용성	냄새
암모니아	0.15	물 100g에 89.9g	오줌과 같은 냄새
메틸메르캅탄	0.00012	미량 녹음	썩은 양파 같은 냄새
황화수소	0.0005	물 100g에 437cc	썩은 계란 같은 냄새
황화메틸	0.00012	안녹음	썩은 양배추 같은 냄새
이황화메틸	0.00028	-	썩은 양배추 같은 냄새
트릴메탈아민	0.00011	잘 녹음	썩은 생선 같은 냄새
아세트알데히드	0.0015	$\infty$	자극적인 비린내
스티렌	0.033	미량 녹음	도시가스과 같은 냄새
프로피온알데히드	0.0015	물 100g에 16.5g	자극적인 쓰고 탄 냄새
노르말부틸알데히드	0.00032	물 100g에 3.7g	자극적인 시고 탄 냄새
이소부틸알데히드	0.0009	물 100g에 8.8g	자극적인 시고 탄 냄새
노르말발레르알데히드	0.00071	조금 녹음	익어서 나는 시고 탄 냄새
이소발레르알데히드	0.00019	조금 녹음	익어서 나는 시고 탄 냄새
이소부탄올	0.012	물 100g에 9.5g	자극적인 발효 냄새
아세트산에틸	0.25	물 100g에 7.87g	자극적인 신너 같은 냄새
메틸이소부틸케톤	0.17	물 100g에 1.7g	자극적인 신너 같은 냄새
톨루엔	0.92	안녹음	휘발유와 같은 냄새
자일렌	0.11	안녹음	휘발유와 유사한 냄새
프로피온산	0.0024	$\infty$	자극적이며 쓴 냄새

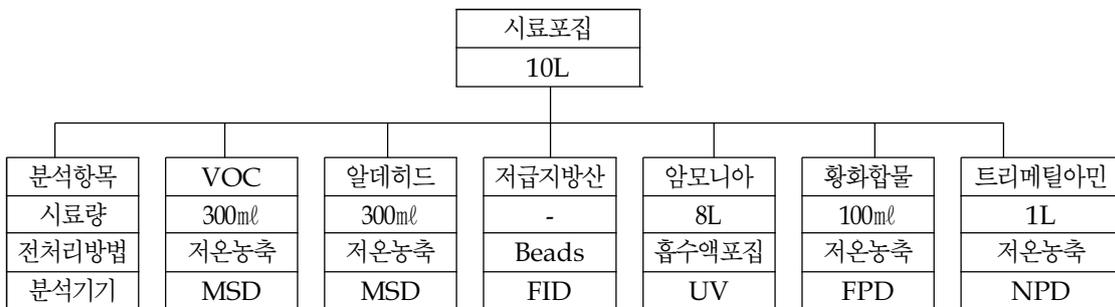
노르말부티르산	0.000068	∞	땀 냄새
노르말발레르산	0.0001	물 100g에 3.7g	오래 신은 양말 냄새
이소발레르산	0.000053	물 100g에 4.2g	오래 신은 양말 냄새

## 2.2 분석방법

### 2.2.1 기기 분석법

#### (가) 전처리 흐름도

지정악취물질 및 휘발성 유기화합물 분석은 물질에 따라 분석방법을 달리 적용해야 한다. 본 연구에서 진행한 분석법은 대부분 가스크로마토그래프(Shimadzu, QP2010)를 이용하여 확인하였으며, 암모니아에 대해서만 UV를 이용하였다. 분석을 위한 시료 전처리 방법은 휘발성 유기화합물, 알데히드, 황화합물, 트리메틸아민은 흡착트랩을 액체질소를 이용하여 저온으로 냉각시킨 후 흡착하는 저온농축법을 적용하였으며, 암모니아는 봉산 흡수액에 포집하는 방법을 적용하였다.(15)



[Fig 1] Flow chart of sample analysis by ingredient

#### (나) 물질별 분석방법

[Table 4] Analytical method by substance

화합물의 종류	분석대상가스	분석방법
암모니아	암모니아	흡광광도법, 봉산흡수액흡수-발색-UV
아민류	트리메틸아민	GC법, 황산흡수-Head Space-GC/MSD

황화합물	황화수소, 메틸메르캅탄 황화메틸, 이황화메틸	GC법, Bag채취-저온농축-GC/FPD
카르보닐화합물	아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부틸알데히드, 이소부틸알데히드, 발레르알데히드, 이소발레르알데히드	GC법, Bag채취-저온농축-GC/MSD, GC/FID
에스테르류 알코올류 탄화수소류	에틸아세테이트, 이소부틸알코올, 톨루엔, 크실렌, 스티렌 등	GC법, Bag채취-저온농축-GC/MSD

다) 분석 절차

지금까지 악취물질에 따라 가능한 간단한 방법을 적용하기 위한 다양한 분석방법이 연구되고 있다. 본 연구에서도 악취물질 분석을 위한 과정을 단조로우면서도 정성 및 정량 오차를 줄일 수 있는 방법을 택하여 적용하고자 하였다.

■ 휘발성 유기화합물, 황화합물, 트리메틸아민, 알데하이드

휘발성유기화합물과 황화합물, 트리메틸아민, 알데하이드는 저온농축에 의한 열탈착으로 분석하였다. 전반적인 진행 과정은 백가열, 트랩냉각, 트랩에 시료 흡착, 열탈착, 기기도입, 분석결과 확인 순으로 진행된다. 단계별 관련 그림을 아래에 나타내었다.

① 백가열: 백표면에 흡착된 성분을 탈착시키기 위한 과정



[Fig 2] Desorption process of adsorbed component

② 트랩 냉각: 트랩에 피검성분을 손실없이 흡착하기 위해 액체 질소로 흡착트랩을 냉각하는 과정



[Fig 3] Trap cooling process for adsorption of the analyte

③ 시료 장착 및 흡착: 시료를 흡착하기 위해 가스크로마토그래프 본체에 연결하고,

MFC(Mass Flow Controller)를 작동시켜 흡착트랩에 피검성분을 흡착하는 과정



[Fig 4] The process of adsorbing the analyte to the adsorption trap

④ 열탈착, 기기도입, 분석결과: 트랩을 가열하여 흡착물질로부터 피검성분을 분리 후, 컬럼에 도입하여 성분별 정량 및 정성분석을 하는 단계

#### ■ 트리메틸아민 분석방법

트리메틸아민은 최소감지값이 매우 낮은 성분으로 농도가 낮아도 관능적으로 느낄 수 있지만 기기분석으로는 전혀 검출이 안되는 경우가 많다. 현재 이러한 문제점을 극복하기 위해 glass beads에 흡착성분을 코팅하여 다량의 공기를 반응포집하는 방법을 적용하여 분석하고 있다. 전반적인 진행과정은 백가열, beads 흡착, 피검성분의 유리, 기기도입, 분석결과 확인 순으로 진행된다. 단계별 관련 그림을 아래에 나타내었다.

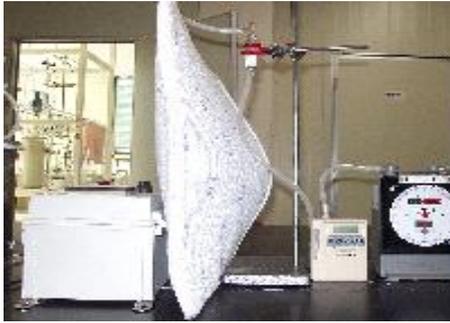
트리메틸아민은 앞서서도 제시한 바와 같이 저온농축법으로도 분석이 가능하다, 하지만 수분에 의한 영향과 자체적인 흡착성 때문에 현재까지는 이러한 beads에 의한 방식을 많이 사용하고 있다.

① 백가열: 백표면에 흡착된 성분을 탈착시키기 위한 과정



[Fig 2] Desorption process of adsorbed component

② Beads 흡착: 트랩에 피검성분을 손실 없이 흡착하기 위해 액체 질소로 흡착트랩을 냉각하는 과정



[Fig 5] The process of cooling adsorption trap

③ 피검성분의 유리: 반응 포집된 피검성분을 유리시켜 GC Column으로 도입시키는 과정



[Fig 6] Quantitative and qualitative analysis process

④ 기기도입, 분석결과: column으로 도입된 피검성분을 분리 후 정량 및 정성분석을 하는 단계

#### ■ 암모니아 분석 방법

유일하게 UV를 이용하여 분석하는 암모니아는 봉산 흡수액에 흡수하여 흡수액을 발색하여 분석한다. 전반적인 진행과정은 백가열, 흡수, 흡광도 측정, 결과 확인 순으로 진행된다. 단계별 관련 그림을 아래에 나타내었다.

- ① 백가열: 백표면에 흡착된 성분을 탈착시키기 위한 과정



[Fig 2] Desorption process of adsorbed component

- ② 흡수: 봉산 흡수액에 피검성분을 흡수하는 과정



[Fig 7] Absorbing process of test substance

- ③ 흡광도 측정, 결과 확인: 발색된 시료를 UV를 정량분석하는 단계



[Fig 8] Quantitative analysis step with UV

## 2.2.2 악취전용 센서

금속 산화물 반도체를 사용한 냄새센서[Fig 9 참조]는 사용하기 쉬운 특징에서 간편한 악취 측정법으로 기대되고 있다. 휴대용 센서에는 흡인 펌프가 내장되어서 간단히 악취를 측정할 수 있지만, 측정의 목적이나 센서의 특성에 따라 직접 측정법과 간접측정법으로 나누어 사용할 필요가 있다. 전자는 악취 발생원 수색이나 악취확산조사 등, 실시간[real time]으로 악취를 측정 표시한다고 하는 냄새센서의 특징을 살린 측정법으로 이 경우에는 흡인구를 바람이 불어오는 쪽으로 향하도록 하여 측정한다.

한편, 탈취 장치의 평가 등에서는 대상 가스 duct 내부가 음압을 나타내거나 높은 압력으로 인해 흡인 nozzle를 채취구에 직접 끼워 넣어도 만족할 정도로 흡인할 수 없어서, 측정값에 큰 오차를 나타내는 경우가 많기 때문에 이와 같은 경우에는 대상 악취를 일단 시료 채취 봉지에 채취한 후 측정하는 후자를 쓴다.



[Fig 9] Odor sensor for odor measurement

적어도 냄새센서 지시값을 특정 악취 물질의 농도나 악취 지수와 대비시켜 냄새의 세기를 알려고 하는 경우에는 후자를 적용하고, 시험실 등 일정 조건하에서 측정해야 한다.

또 냄새센서는 모든 악취에 대해 사람의 후각을 대신 할 수 있을 정도로까지 이르지 않기 때문에 측정 대상 악취가 어떠한 성분인지 어느 정도 파악해 둘 필요가 있다.

### 2.2.3 공기희석 관능법(복합악취)

매우 옅은 농도의 냄새는 아무 것도 느낄 수 없지만, 이것을 서서히 진하게 하면 어떤 농도가 되고, 무엇인지 모르지만 냄새의 존재를 느끼는 농도로 나타난다. 이 최소농도를 “최소감지농도(detection threshold)”라고 정의하고 있다. 또한 농도를 짙게 해 가면 냄새질이나 어떤 느낌의 냄새인지 표현할 수 있는 시점이 나오게 된다. 이 최저농도가 되는 곳을 “최소인지농도(recognition threshold)”라고 한다.(14)

대부분의 악취는 특정한 몇 가지 냄새나는 물질에 의한 것은 아니고, 대단히 많은 물질을 포함하는 다성분계이다. 또한 이러한 다성분계 냄새의 세기는 냄새를 일으키는 성분끼리의 복합 작용이 있기 때문에 단순하게 성분의 합으로 생각하기에는 어려움이 있다. 그러므로 악취를 평가할 때는 각 성분의 최소감지농도가 대단히 중요하게 이용된다.

악취를 유발하는 화합물에는 지방산류, 황화합물, 알데히드류, 아민류 등 산소, 황, 질소와 같은 헤테르 원자가 있는 유기화합물이 포함된다. 이들 유기화합물의 최소 감지값은 0.001 ~ 7ppm 정도로 알콜계나 방향족계의 0.5 ~ 50ppm에 비해 매우 낮다. 최소감지값이 낮은 화합물이 강한 냄새를 낸다고 할 수 있다. 악취는 황화수소, 메르캡탄류, 아민류 및 기타 자극성 있는 기체상 물질 사이의 냄새감각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새로 정의한다. 물질별 악취 최소 감지값은 민족, 문화, 환경에 따라 다양한 차이를 나타내는 특징을 갖고 있다.

### (가) 판정인 선정방법

판정원의 선발은 삼점비교식 냄새봉지법의 판정원으로서 필요한 후각 정상자를 뽑는 것을 목적으로 하고 있다. 검사방법은 5가지의 표준 냄새액의 각 물질에 대해 냄새를 맡게 함으로써 후력을 검사한다. 또한 우연히 정답을 맞추는 확률을 줄이기 위해 5장 중에서 2장을 뽑아내는 방법을 실시하고 있다. 참고로 5가지의 표준냄새의 평균값 및 표준편차 등을 표에 실었다.

[Table 5] Pure air manufacturing equipment

표준냄새	평균치	표준편차(SD)	-1.5SD 치	선발표준농도(w/w)
페닐에틸알콜	5.35	0.95	3.92	$10^{4.0}$
메틸시크로펜테논	5.36	0.66	4.38	$10^{4.5}$
이소발레르산	6.01	0.73	4.92	$10^{5.0}$
운디카락톤	5.49	0.76	4.35	$10^{4.5}$
스카톨	6.40	0.96	4.97	$10^{5.0}$



[Fig 10] How to conduct olfaction test

- 1) 피검자와 검사를 실시하는 사람은 1대1로 실시하며, 피검자가 기록을 알 수 없도록 하기 위해 [Fig 10]과 같이 칸막이를 경계선으로 하는 등과 같은 조치를 한다.
- 2) 1~5까지의 번호를 표시한 시험지 5장을 1조로 하고, [Fig 11]와 같이 클립 등으로 끼우거나, 또는 버팀목에 꽂아두어 시험에 내 놓는다.
- 3) 위의 5장의 냄새종이 가운데 임의의 2장의 냄새종이의 끝부분에서 약 1cm 정도 까지 다음의 표준냄새액에 담근다. 남은 3장에는 걸보기에 의해 구별되는 것으로 막기 위해 무취 유동파라핀에 담근다. 이 때 액이 흘러내리지 않도록 조심한다.

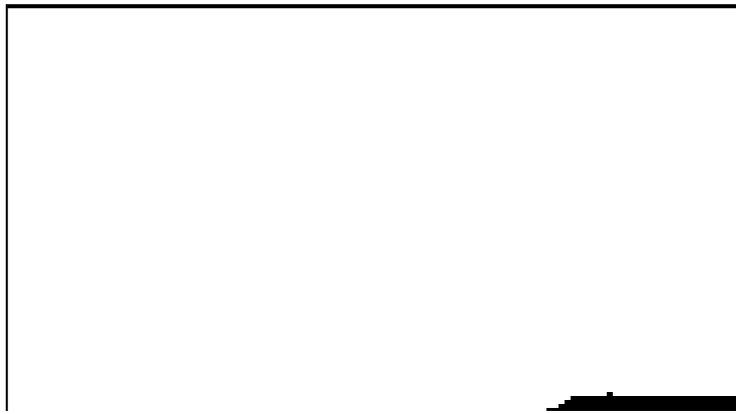


[Fig 11] How to set up a test strip

- 4) 위의 5장이 한 조로 된 냄새종이를 피검자에게 주어 냄새를 맡게 한다. 피검자는 1장씩 냄새를 맡고 냄새의 유무를 조사한다. 냄새를 맡는 방법은 냄새종이의 끝부분을 코 끝에 닿지 않을 정도로 가깝게 해서 맡는다. 냄새를 맡으면 냄새가 있는 2장의 냄새 종이 번호를 회답지에 기록한다. 한번에 냄새를 판별할 수 없을 때는 다시 냄새를 맡아 보아도 괜찮다. 회답은 구두로 하지 않고 반드시 회답 용지에 기입시킨다.
- 5) 냄새 종이는 한 번 사용한 후 버린다. 사용 후 버린 냄새종이는 검사실에서 냄새가 나지 않도록 뚜껑이 달린 쓰레기통에 버리든지 비닐봉지에 넣어 봉지 입구를 고무 밴드로 묶어 버리도록 한다.
- 6) 5가지 표준 냄새에 대해 모두 정답을 맞으면 후각검사 합격자로 정한다.

## (나) 무취가스 제조법

배출구에서 발생하는 성분의 농도를 확인하기 위해서는 성분별 검량선의 작성은 매우 중요하다. 배출구내에 발생되고 있는 유기화합물은 고농도로 잔존하고 있는 반면에 미량으로 존재하고 있는 성분들도 있기 때문에 표준물질을 이용한 표준가스 제조 시에는 불순물이 거의 들어 있지 않는 순수한 air를 사용해야만 정확한 가능하며 오차도 줄일 수가 있다. 순수한 air를 얻는 장치의 계략도를 [Fig 12]에 나타내었다.



[Fig 12] Pure air manufacturing equipment

고순도 He이나 N<sub>2</sub> gas를 흘려주게 되면 Porapak-Q로 충전된 흡착관이 액화질소에 의해 냉각되면서 Pentance 이하의 저비점 VOC<sub>S</sub>를 제거하고, Tenaxe-TA로 충전된 흡착관은 중비점 이상의 VOC<sub>S</sub>를 제거하는 방법으로 순수한 air를 제조하였다.

## (다) 표준가스 제조법

순수한 air가 들어있는 1ℓ 표준 시료병에 표준시약을 각각 1~ 수 $\mu$ l를 microsyringe로 취한 후 주입하여 가열 기화시켜 농도를 수백 ~ 수천 ppm으로 만든다. 수백 ~ 수천 ppm이 만들어져 있는 표준 시료병에서 소량의 가스를 gas-tight syringe로 취하여 순수한 air가 채워진 3ℓ Polyester bag에 넣어 농도 범위에 적용시킬 수 있는 농도로 희석시키면서 표준가스를 제조한다.

[Fig 13] Manufacture of standard gas

표준가스의 농도는 다음 식으로 계산할 수 있다.

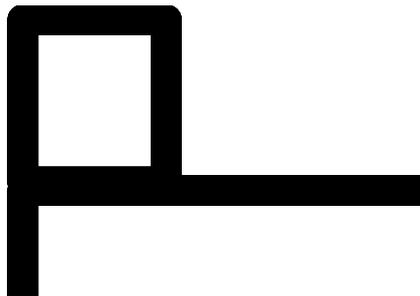
$$C(\text{ppm}) = (24.87 * d * v * 1000) / M$$

- C(ppm) : 1차 표준가스의 농도
- d : 밀도
- v( $\mu\ell$ ) : 표준시약의 주입량
- M : 분자량

### (라) 3점 비교식 공기희석 관능법

#### ■ 평가 샘플 제조

[Fig 14]와 같이 1차 표준가스를 무취가스가 들어있는 3개의 백(bag) 중에 한 곳에만 일정량 주입, 희석하여 제조한다.



[Fig 14] Preparation of evaluation sample

평가 샘플의 농도 계산은 다음과 같이 한다.

$$C(\text{ppb}) = [C'(\text{ppm}) * V'(\ell)] / V(\ell)$$

- C(ppb) : 샘플가스 농도
- C'(ppm) : 1차 표준가스 농도
- V( $\ell$ ) : 샘플백의 무취가스 부피
- V'( $\ell$ ) : 샘플백에 주입된 1차 표준가스 부피

## ■ 샘플 관능 평가

5인 이상의 판정원이 냄새를 맡아 감지농도가 가장 낮고 가장 높은 결과가 나올 때까지 평가한다.



[Fig 15] Sensory evaluation

## ■ 최소감지값 확인

각 판정인의 최소감지값 중 최대치와 최소치를 제외한 나머지를 기하 평균한 값을 판정인 전체의 냄새감지한계 농도로 한다.

## 2.3 연구방법

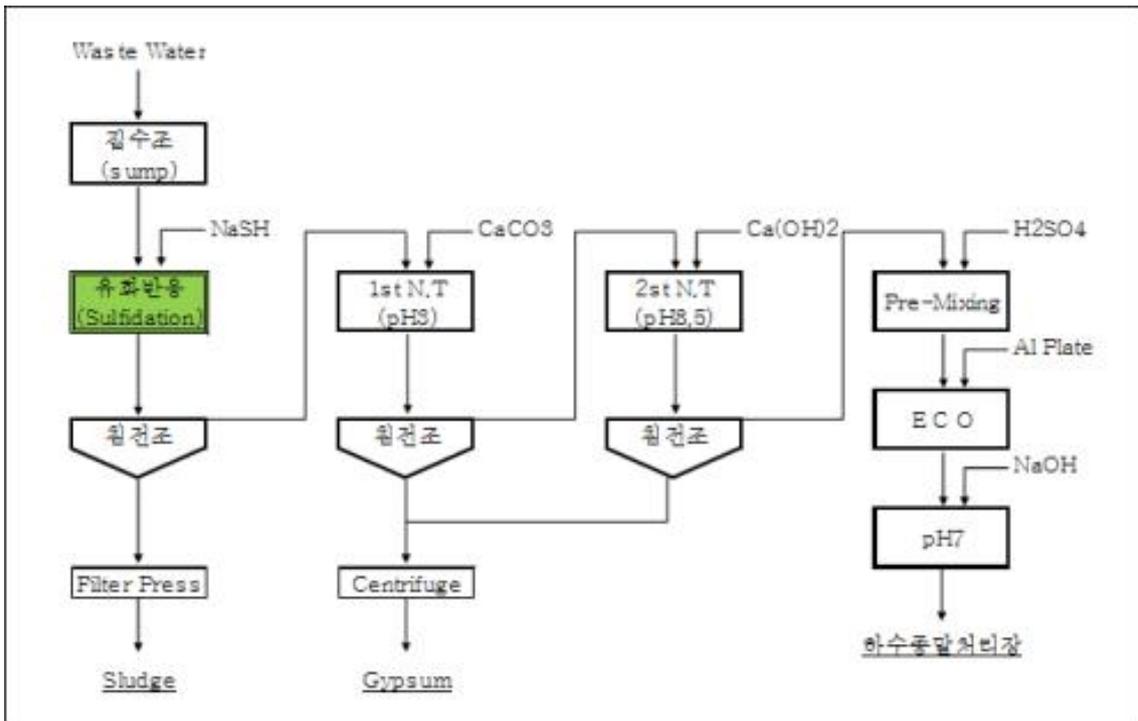
### 2.3.1 실험 대상

A사는 온산국가산업단지내 위치하고 있는 사업장으로 비철금속을 제련 및 정제를 통해 비철금속제품을 생산하고 있다. 제조공정 중 발생폐수는 폐수처리장으로 보내어 물리·화학적 방법으로 하수종말처리장으로 보내는 기준 이내로 처리한 후 방류하고 있다. 폐수 중 수질오염물질인 중금속은 황화물로 형태로 슬러지로 제거하며, 이 반응과정에 발생가스인 황화수소는 세정흡수탑(gas scrubber)으로 보내어져 순환액 NaOH제거제로 중화 처리 후 대기로 배출하고 있다.

2005년부터 새로이 제정 시행된 악취방지법 배출허용기준 이내로 운영을 위하여서는 공기희석관능법에 의한 복합악취 배출허용기준을 준수하여야 함으로 현재의 세정 흡수탑 1대(350m<sup>3</sup>/min x1)로는 기준을 준수하기 어려워 동일한 세정흡수탑을 증설함에도 불구하고 기준을 초과하여 황화수소 악취제거를 위한 맞춤형 제거제 개발을 위한 연구실험 대상으로 하였다.

### 2.3.2 폐수처리 흐름도

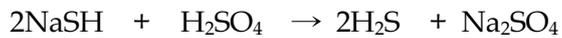
폐수발생은 비철제련원료에 함유된 "S"성분이 아황산가스로 제조하여 황산제품으로 생산하며, 이 과정에 발생된 폐수는 산성으로 다량의 중금속이 포함되어 있다.



[Fig 16] A company wastewater treatment system

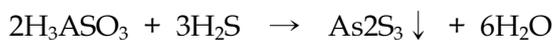
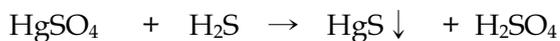
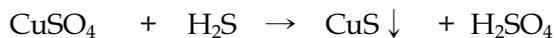
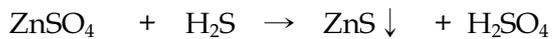
### 2.3.3 중금속폐수 제거 방법

- ① 30%NaSH 약품에 의한 H<sub>2</sub>S 생성



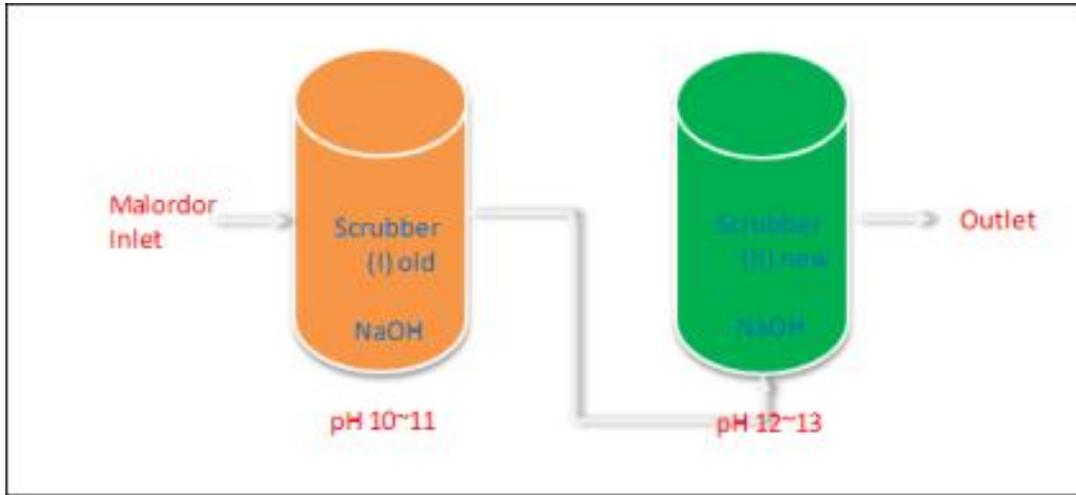
[ 산도 based 10 ~ 15g/ℓ ]

- ② 중금속 제거 반응식



### 2.3.4 Gas Scrubber 구성도

; 처리가스량 350m<sup>3</sup>/min x2



[Fig 10] Gas scrubber configuration diagram

### 2.3.5 실험 방법

#### (가) 현상 및 문제점

폐수처리장 악취제거를 위해 Scrubber 1기를 운전으로 황화수소 악취물질은 유입되는 농도는 약 8,000 ~ 9,000ppm, 배출농도는 20 ~40ppm으로 약 99.5%이상의 제거 효율을 나타내고 있었다. 이 정도 효율은 방지시설 최대 효율이라 할 수 있다. 황화수소의 최소감지값은 0.00041ppm.으로 매우 낮다. 따라서 적은 양으로도 매우 높은 관능배수를 나타낼 수 있다. 이론적으로 500배 이하의 관능배수를 나타내기 위해서는 0.205ppm 이하로 관리를 해야 한다. 그러나 Scrubber 운전효율은 최대치로 보이며 운전하고 있으나, 공기희석배수에 의한 복합악취는 약 10,000배 정도를 나타내고 있었다.

#### (나) 연구실험 진행

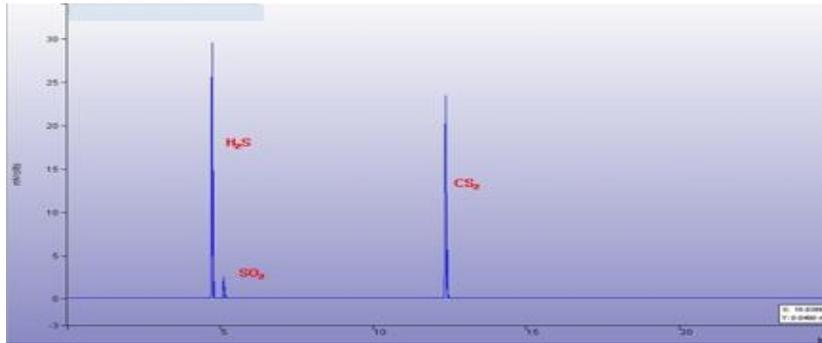
연구실험은 아래와 같이 3회에 진행 하였다.

- ① Scrubber 후단 분사노즐을 삽입하여 악취제거제로 사용 방법
- ② Scrubber 효율을 높이기 위해 2호기 설치됨에 따라 순환액에 악취제거제 투입하여 제거제만으로 냄새를 제거하는 방법
- ③ Scrubber 2호기에 악취제거제와 NaOH를 혼용하여 제거하는 방법

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.2 Scrubber 배출구에서 발생하는 냄새 원인물질 분석 및 운전조건

(가) 배출구에서 발생하는 냄새 성분

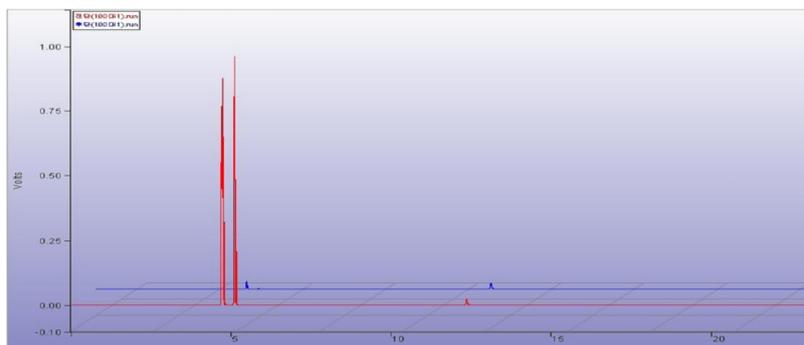


[Fig 18] Chromatogram of sulfur compounds generated at the outlet

위 Chromatogram에서 확인할 수 있듯이 Scrubber 배출구에서 발생하는 냄새 원인 물질은 황화수소( $H_2S$ )이다. 일부  $VOCs$ (휘발성유기화합물)가 나타나지만 관능법에 대한 영향도는 거의 없는 것으로 나타나 Chromatogram을 제외하였다.

위 물질 중 이산화황( $SO_2$ )의 최소감지값은 0.87ppm, 이황화탄소( $CS_2$ ) 최소감지값 0.21ppm으로 높아 냄새에 커다란 영향을 주지 않는다.

(나) Scrubber 전·후단 냄새 성분 비교



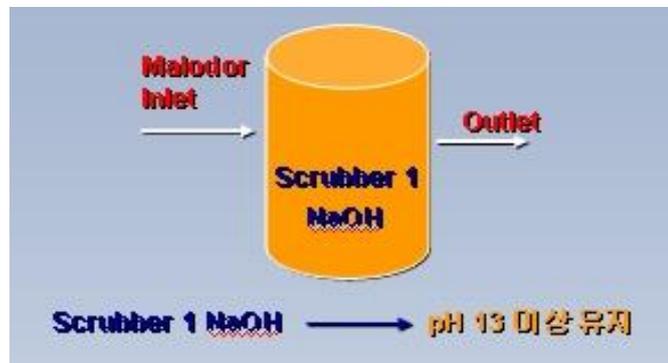
[Fig 19] Chromatogram analysis before and after scrubber

위의 Chromatogram에서 확인 되듯이 전·후단의 냄새 물질의 양은 매우 큰 차이

를 보이고 있다. 이 말은 앞서 설명한 바로 같이 Scrubber 효율이 좋다는 말로 대신할 수 있다. 그러나 유입되는 황화수소의 양이 너무 많이 때문에 1개의 Scrubber로 복합악취 규제치 500배 이내로 관리하는 것은 매우 힘들 것으로 사료 된다.

(다) 제거 원리

99.5%라는 높은 수치의 Scrubber 효율을 나타낼 수 있는 것은 순환액을 10%NaOH 용액을 사용하기 때문이다. NaOH는 유입되는 황화수소를  $\text{Na}_2\text{S}$  또는 NaSH형태로 변형시켜 순환액 속에 존재한다. NaOH와 황화수소는 매우 반응성이 좋아 쉽게 치환이 가능하며, pH 조건이 급속하게 낮아지지 않는 한 분리되지 않는다. 다만  $\text{Na}_2\text{S}$ 와 NaSH 또한 황화수소와 비슷한 냄새를 가진다는 단점을 가지고 있다.



[Fig 20] Scrubber operation configuration

3.2 Scrubber 후단 분사노즐을 삽입하여 제거하는 방법

분사실험은 아래 실험과 같이 Scrubber 상단부의 분사 hole을 만든 후 분사 시험을 실시 하였다.



[Fig 21] Injection experiment scrubber



[Fig 22] Spray experiment of injection nozzle



[Fig 23] Spray test system used in field experiments

1) 실험상의 문제점

위 방법으로 실험을 실시한 결과 분사노즐에서 분사되는 공기의 압보다 Scrubber 내부 풍속에 의한 압이 더 높아 제거제가 반응을 하지 못하는 현상이 발생 했다. 이는 제거제가 반응할 수 있는 접촉 면적이 전혀 존재하지 않아 제거제와 냄새물질이 배출구를 통해 한꺼번에 배출되는 현상이 발생되었다.

2) 결과

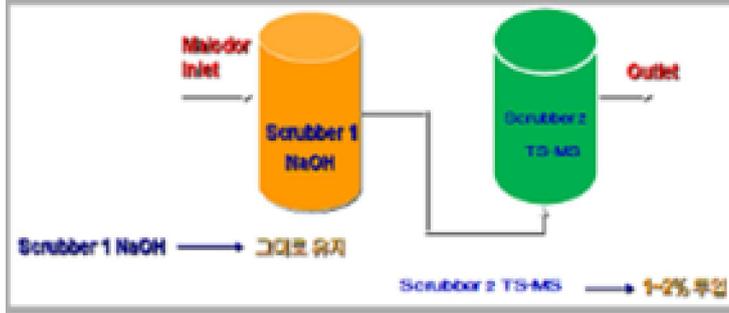
분사실험은 제거제만 분사할 경우와 NaOH와 제거제를 혼용하여 분사하는 경우, 두가지로 실험을 진행 하였다.

[Table 6] Smell test result by spray method

실험 진행 방법	황화수소 농도(ppm)	관능배수
실험 전	19.8	30000배
제거제 spray	12.6	30000배
NaOH spray	9.0	10000배
NaOH +제거제 spray	5.7	6694배

위 결과에서 알 수 있듯이 제거 효과가 일부 나타나고는 있으나 만족할 만한 수준은 아니다. 앞서 언급한 바와 같이 500ppb이내의 기기분석 결과가 나타나야 한다. 따라서 분사실험에 대해서는 추가 실험에 대한 진행이 의미 없어 실험 중단하였다.

### 3.3 Scrubber 순환용액에 제거제 투입하는 제거하는 방법



[Fig 24] Experiment by injecting TS-MS into circulating solution

#### 1) TS-MS 활용 실험

음식물 처리 시설의 배출구 등에 판매가 되고 있는 TS-MS라는 제품을 사용하여 배출구에서 발생하는 냄새를 제어하고자 실험을 실시하였다.

실험은 Scrubber 1호기, 2호기, 1,2호기 한꺼번에 투입하는 방법으로 진행하였으며, 아래 표와 같이 실험 결과를 도출하였다.

[Table 7] Results after applying TS-MS

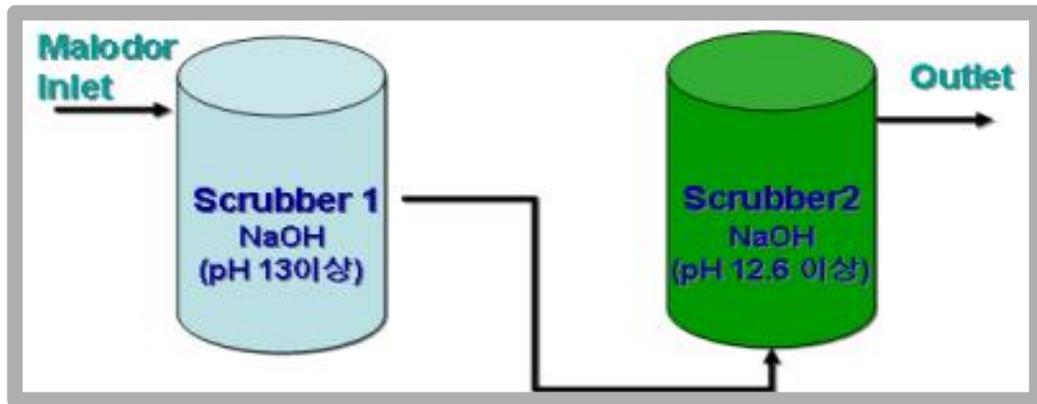
실험 진행 방법	농도 (ppm)	관능배수
실험전	33.2	30000배 이상
전단 20kg	15.0	30000배
전단 20kg + 후단 5kg	8.3	10000배
후단 5kg	18.9	30000배 이상

Scrubber 1호기만 제거제를 투입하였을 때는 냄새 제거 효율이 50% 정도 나타나나 유입되는 황화수소의 양이 많아 약품의 소모가 심하다는 문제점이 있었다. 전단부에 20kg의 제거제를 투입하고 30분 경과 후에는 투입하지 않았을 때와 비슷한 결과를 얻었다.

Scrubber 2호기만 제거제를 투입하였을 경우는 제거제 자체의 냄새로 인해 충분한 양을 투입할 수 없어 적은 양을 여러 번 투입하는 방법으로 실험을 실시하였다. 보통 Scrubber 효율을 극대화하기 위해서는 제거하고자 하는 물질의 유입량에 약 1.8배 정도 과량을 투입하여야 한다. 따라서 제거제만을 투입한 경우는 Scrubber 효율을 증대시키기 위한 기본적 방안에 만족하지 못했다고 할 수 있다.

1,2호가 동시 투입한 경우는 각각 투입했을 때 보다 효율이 상승되어 앞서 설명한 바와 같이 지속성이 나타나지 않는다는 문제점이 있었다.

## 2) NaOH를 활용하는 실험



[Fig 25] Scrubber operation method using NaOH

위의 그림처럼 NaOH만을 이용한 실험을 실시 하였다. 이 방법은 비용 측면이나 향후 Scrubber 운용측면에서 모두 이점을 가지는 방법이다. 실험은 1,2호기 모두를 10%NaOH를 이용하여 강알칼리 조건으로 pH를 유지하도록 하는 방법이다. 가장 보편적인 방안으로 많이 사용되고 있는 방법이지만 엄격한 지정악취관리구역으로 공단지역은 복합악취 기준이 500배 인 곳에서 적용하기 위해서는 운용상의 문제점과 냄새적인 문제점을 해결해야만 지속적으로 사용이 가능하다.

### 가) 운영상의 문제점

10% NaOH를 이용하여 강 알칼리 조건으로 pH를 유지하기 위해서 pH meter를 이용 투입조건을 결정한다. 그러나 10% NaOH를 투입하여 pH를 조절할 경우 pH meter의 수명이 굉장히 짧다는 문제점이 있다. 보통의 pH meter는 유리전극(glass electrode)과 비교전극(reference electrode)이 필요하며, 이 두 전극사이에서 발생하는 전위차(potential)를 전압계로 측정함으로써 pH값을 얻을 수 있다.

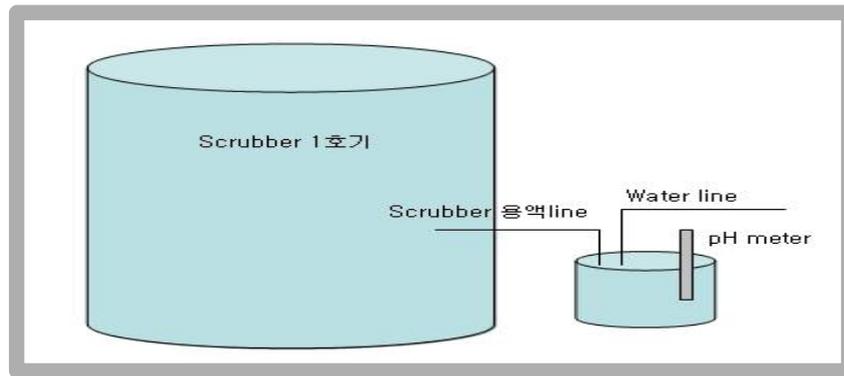
다시 말해 수소이온의 농도를 읽어 내는 장치로써 유리전극 표면에서 산화환원반응이 발생되도록 전극의 표면이 Ag-AgCl-Cl 형태로 둘러싸여 있다. 그러나 강 알칼리 조건에서 장시간 사용을 하면 유리전극 표면의 Ag-AgCl-Cl 결합형태가 깨져 산화환원반응에 둔감해지는 것이다. 따라서 이러한 요인을 제거하고 보다 효율적 조업을 위해서는 Scrubber 순환 액을 희석하여 측정하는 방법을 사용해야 한다.

나) Scrubber 1호기 pH관리 개선 방안

Scrubber 1호기의 관리상 문제점은 앞서도 언급했지만 10% NaOH를 순환액으로 사용하고 있기 때문에 pH meter가 역할 제대로 수행하지 못하는에서 나타나는 현상이다. pH meter는 강염기 상태에서 사용 수명이 짧다. 따라서 Scrubber 순환액 자체를 pH 조절하는 것 보다 Scrubber 용액의 희석 액을 조절하는 것이 바람직한 방법이다.

예) Scrubber 용액의 실제 pH가 14인 경우는 Scrubber 용액 라인을 아래 그림과 같이 설치하고 물과 희석될 수 있도록 장치를 설치한다. Scrubber 용액 10ml/min으로 조절하고 물을 10,000ml/min를 조절하여 희석한 다음 pH를 측정하면 pH는 11 근처에서 안정적으로 나타날 것이다.

이때 물과 Scrubber 용액의 희석 비율은 1000배 이므로 실제 pH는 14라는 것을 계산할 수 있다.



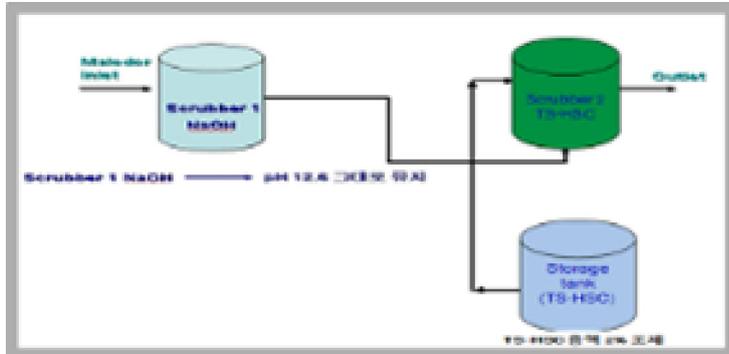
[Fig 26] pH meter efficient operation method

다) 황화수소 이외의 냄새에 의한 관능배수 증가

NaOH를 이용해 pH를 상승시켜 황화수소의 냄새를 제거하는 방법은 적은 비용으로 고효율을 올릴 수 있는 적절한 방법이다. 그러나 NaOH에 의한 황화수소와 같은 냄새물질은 제거할 수 있으나, NaOH에 의하 생성되는 물질에 대한 냄새는 저감할 수 없다는 단점이 있다.

Na<sub>2</sub>S와 NaSH에 의해 발생하는 냄새는 기기분석상으로 나타나지 않지만 황화수소와 유사한 냄새를 나타낸다. 따라서 황화수소 냄새를 저감하더라도 복합 악취 관능수치는 비슷하게 나타날 수 있다.

### 3.4 2호기 Scrubber 순환용액을 제거제와 혼용해서 제거하는 방법



[Fig 27] Operation method of scrubber using TS-HSC

#### 1) TS - HSC 적용 실험

TS - HSC는 강력한 산화제로 구성되어 있으며, 이러한 산화제의 안정성을 부여하기 위해 약 0.5%정도의 반응 안정제가 함유되어 있다. 이러한 안정제는 급속한 pH상승으로 인해 분해되는데 이렇게 분해된 물질들에 의해 황화수소 분해능이 상승하는 것이다.

본 제거제는 황화수소뿐만 아니라 NaOH 투입시 생성되는  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaSH}$ 를 한꺼번에 제거할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 황화수소를 제거하기 위한 최적의 냄새 제거제라 할 수 있다. 현재까지 3회 실험이 실시하여 운전 조건을 확립하였으며, 운전조건에 따라 실험을 실시한 결과 아래와 같은 결과를 얻었다.

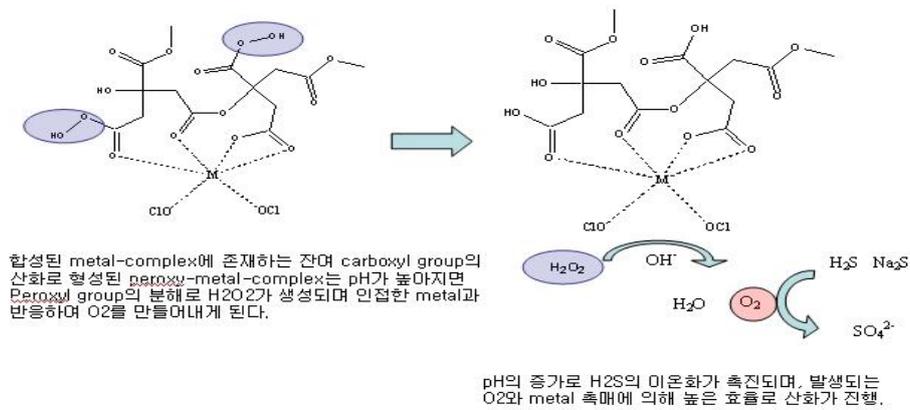
[Table 8] Results after applying TS-HSC

No.	내용	#2Scrubber pH	검지관 농도 (ppm)	관능 배수
1	Scrubber 2호기 cleaning 후 제거제 투입	1.28	8	10000
2	NaOH 투입 pH 상승	10.43	0	300
3	그대로 유지	9.3	1	669
4	NaOH 투입 pH 상승	10.5	0	300
5	용액 보충 10%	10.8	0	448
6	그대로 유지	10.7	0	144
재현성 실험				
1	Scrubber 2호기 제거제 투입	11.2	0	100
2	그대로 유지	10.2	0	100
3	그대로 유지	9.19	3	2080
4	NaOH 투입 pH 상승	10.7	0	100

2) TS-HSC를 이용한 Scrubber 2호기 운전 요령

- 가) Scrubber 1호기는 NaOH를 이용해 pH 13이상 유지하여 Scrubber 2호기로 유입되는 황화수소 가스를 30ppm 이내로 조정해야 한다.
- 나) Storage tank에 2% TS-HSC 용액을 조제한다.
- 다) Scrubber 2호기에 2% TS-HSC 용액을 60%까지 채우고 pH를 10.5로 맞춰 운전한다.
- 라) pH가 시간이 경과함에 따라 현상을 보이므로 pH가 9.5이하로 떨어졌을 때는 다시 NaOH를 투입하여 10.5 ~ 11로 조정한다.
- 마) 8시간 경과 후 Scrubber 용액 5%를 비우고 Storage tank의 용액을 5% 채워 보충한다.
- 바) 이때 pH를 다시 10.5 정도로 조정한다.
- 사) Scrubber 운전조건에서 커다란 변수가 없는 한 라) ~ 바)까지 반복 수행한다.

3) 제거제 반응 모식도



[Fig 28] Reaction diagram of remover

제거제에 반응 Mechanism을 그림으로 간단하게 표현하였다. 기본적으로 제거제는 킬레이트 화합물로서 2 step을 통한 냄새 제거 기능을 가진다.

- ① 알칼리 분위기에서 O<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O형태로 분해가 일어나 H<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S, NaSH등의 물질을 제거한다.
- ② 역시 여분의 OH-에 의해 금속에 결합된 OCl- 이온이 떨어져 H<sub>2</sub>S, NaSH, Na<sub>2</sub>S등을 분해한다.
- ③ 대체로 약산분위기에서 안정한 형태를 띌 수 있으며, 알칼리 분위기에서 급속한 반응을 유발한다.

## 4. 결 론

1. 황화수소 제거시설로 세정흡수탑(Gas scrubber) 1기 운영으로 배출구 농도는 30ppm 정도 이며, 약취제거 약품을 이용한 Scrubber 출구 배관지점에 노즐 분사 실험하였으며 배관 내부 유속이 빨라 제거 효율이 좋지 않음을 확인 하였다.

2. 황화수소 세정흡수탑(Gas scrubber) 1기 운영으로 음식물처리시설에 유통되고 있는 약취제거제(TS-MS)를 순환액으로 실험한 결과 황화수소 농도는 50% 정도 떨어지는 효과는 얻었으나, 약취기준 만족되지 않으며 또한 약품소비량이 많았다. 한편 Scrubber 2호기 증설로 황화수소 농도처리 효율 처리가 상승됨에 따라 TS-MS 약품을 1, 2호기 순환액에 투입하여 실험을 하였으며 황화수소 농도가 500ppb이상 검출되면서 약취기준을 초과됨을 확인하였다.

3. 세정흡수탑(Gas scrubber) 1호기는 순환액 pH 13이상, 2호기는 pH 12.6이상, NaOH 제거제로 순환액 농도를 유지시켜 배출구 황화수소 농도가 검출되지 않도록 하여 실험한 결과 NaOH와 황화수소 제거 반응 과정에 생성되는  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaSH}$ 의 고유 냄새로 약취기준이내 관리가 어렵다는 것을 알 수 있었다.

4. 세정흡수탑(Gas scrubber) 2호기 순환액에 약취제거제(TS-HSC)를 혼합하여 실험을 하였을 때 황화수소 뿐만 아니라 NaOH 약품으로 생성되는  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaSH}$  기질을 한꺼번에 제거 가능하여 약취 관능배수 500배 기준이내에 가능함을 확인하였다.

### 5. 공정 적용

황화수소 지정약취물질은 최소감지농도가 매우 낮고 산업공정에서는 세정흡수탑(Gas scrubber)로 NaOH 제거제로 중화시켜 처리하고 있으며, 새로이 환경규제로 약취방지법 시행으로 NaOH 제거제에 따른 2차 생성물질로  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaSH}$ 의 고유냄새 영향으로 약취기준 관리가 어려웠다. 이에 Scrubber 배출구를 통해 발생하는 황화수소 약취저감으로 TS-HSC 산화력 강한 제거제를 NaOH에 첨가하여 사용함으로써 약취기준 관리가 가능함을 연구실험을 통해 실증 후 공정 적용 할 수 있었다.

## 참고문헌

- [1] 악취방지법 시행규칙 [별표1] 지정악취물질(제2조 관련)
- [2] 박상진, 서정석 “고로 슬form 소재 세라믹 담체를 이용한 황화수소 악취제거” 대한 환경공학회 '98 추계 학술대회 논문집 1988.11.7 ~ 8. pp. 543
- [3] 박옥현, 황진연 “황화수소가스의 생물여과 과정에서 세라믹 및 유기성 점토 담체의 성능비교” 대한환경공학회 2002 춘계 학술 연구 발표회 논문집(II) 2002.5.3~4. pp.17
- [4] 악취방지법 시행규칙 [별표3] “배출허용기준 및 엄격한 배출허용기준의 설정 범위 비교
- [5] 2018년도 울산시 환경백서 III. 환경보전대책 제5장 생활환경관리 제2절 악취관리편 pp. 281
- [6] 악취방지법 제2조(정의) 1호
- [7] 악취방지법 시행규칙[별표1] 지정악취물질 분류
- [8] 1999, 환경부 악취배출시설 관리 업무 편람. pp.3
- [9]~[12] 1999, 환경부 악취배출시설 관리 업무 편람. pp.5/7/8/4
- [13]~[14] 울산대학교 화학생명 과학부 양성봉 교수 “악취물질과 규제 제도”
- [15] 2007. 국립환경과학원 악취공정시험법

## Abstract

In recent years, research on odor and voc has been actively carried out in Korea due to increasing complaints caused by odor. In the industrial field, hydrogen sulfide is a sulfur-based odor substance with egg-stinking odor as a management substance contained in 22 kinds of designated odorous substances, and it is emerged as a representative odor substance of domestic sewage treatment plant together with ammonia. Threshold value is 0.00047ppmv. It is classified as malodorous substance which is not easy to manage within the standards of odor due to air dilution, sensory drainage, and very low characteristics. In the first metal manufacturing process, wastewater is high in heavy metal components, and it is removed by sulfide bond with sodium hydrosulfide (NaSH) by this removal method. The excess hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) odor substance in the reaction tank is sent to a gas scrubber. It is sending to the atmosphere. A research experiment was conducted to find ways to operate the hydrogen sulfide odorous substance discharged through the gas cleaning facility outlet within the standard.

1) The measurement was made by spraying the deodorizer on the upper part of the scrubber while keeping the NaOH chemical of the scrubber higher than pH 13, but there was no effect because there was not enough contact time. 2) Through the expansion of scrubber unit 2, the use of no.1 or no.2 scrubber using TS-MS chemicals in the food processing facility resulted in 50% odor elimination. 3) Scrubber no.1 was pH 13 or higher, unit 2 was maintained at pH 12.6 or higher, and hydrogen sulfide was not detected. As a result, Na<sub>2</sub>S and NaSH were not found to be within the standard smell of Na<sub>2</sub>S and NaSH. 4) Scrubber no.1 exhalation to maintain pH 13 or more, no.2 or more exhalation pH 12.6 was confirmed within a TS-HSC by preparing a remover configured as a strong oxidizing agent no.2 prepared in 2% NaOH Scrubber circulating fluid, create odors reference to hydrogen sulfide not detected. This is because the strong oxidizing agent TS-HSC agent transforms NaSH and Na<sub>2</sub>S products into sulfuric acid (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) after neutralization of hydrogen sulfide gas and NaOH chemical to eliminate the inherent odor, so that it does not smell. Hydrogen sulfide odor substances discharged through the outlet of the scrubber in the workplace are managed within the standard of odor by removing the intrinsic odor of the product by the neutralization process. Therefore, the method using the oxidizer agent as an additive is also considered to be an effective remedy.