

Fe-EDTA계 액상촉매 산화법에 의한 분뇨처리장 악취제거 에 관한 연구

이인화

조선대학교 자연과학대학 환경학과
(1992년 12월 9일 접수)

Studies on the Deodorization in the Nightsoil Treatment Plant with Liquid Phase Catalytic Oxidation Method by Utilization of Fe-EDTA

In Hwa Lee

Department of Environmental Science, College of Natural Sciences, Chosun University, Kwangju
501-759, Korea.

(Manuscript received 9 December 1992)

Abstract

The present study was performed to develop the removal system of the offensive gases, including hydrogen sulfide of acid gas, ammonia or amine of base gas, from the nightsoil treatment plant. In order to remove the offensive gases, the Fe-EDTA system liquid phase catalytic oxidation method with the bubble lift column reactor was employed.

From the results obtained, it was confirmed that the offensive gases can be deodorized simultaneously and also hydrogen sulfide of acid gas, ammonia of base gas completely removed at pH 6.45. In addition, as input gases feed rate the efficiency of acid gas did not change but the efficiency of base gases decreased to approximately 90% at pH 6.0.

From the result of particle size analyzer, it was found that the particle sizes including sulfur and other impurities grew up to 21 μm over 72hour reaction time.

KEY WORDS : offensive gases, liquid phase catalytic oxidation method

1. 서 론

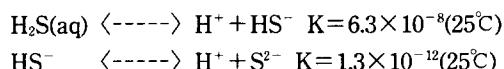
분뇨처리장에서 발생하는 악취가스는 인체에 유해하고 대기 또는 환경오염을 일으키는 동시에 불쾌감이나 혐오감을 유발시키므로 악취가스 제거에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 악취가스는 유화수소, 멀캅탄, 암모니아, 아민 및 저급 지방산류(Monerieff, 1967; Sullivan, 1969; A.P.H.A., 1977) 등이며 분뇨처리장의 악취가스는 유화수소, 암모

니아, 멀캅탄 그리고 아민 이외에는 혐오감을 주지 않는 범위이다(A.P.H.A., 1981). 분뇨처리장의 악취가스 제거 방법에는 연소법, 흡착법, 흡수법이 있으며 주로 사용하는 방법은 미생물을 이용한 토양탈취법 및 생물학적 처리법(Cho et al., 1991)이 있다. 연소법은 대기 오염을 일으킬 수 있고, 활성탄을 사용한 흡착법은 고가이므로 비경제적이며, 미생물을 이용한 생물학적인 방법은 많은 양의 가스 처리가 어렵고 운전조건이 까다로운 단점을 가지고

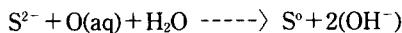
있다. 최근에는 화학공장에서 발생하는 폐가스 및 악취가스를 촉매가 녹아있는 용액에 흡수시켜 액상에서 반응하게 하는 액상촉매 산화법이 악취가스 제거에 응용되고 있다(Kohl과 Riesenfeld, 1985; Satoru *et al.*, 1990; Mardison과 Rawshaw, 1992). 액상촉매 산화법은 기체의 용해성과 촉매의 산화 환원 반응을 이용하여 가스 성분을 제거하고(Turk, 1966; Hellman과 Small, 1974), 촉매가 재생되어 순환되므로 폐수가 발생하지 않고, 기존의 악취제거에 사용하는 기포탑을 이용할 수 있어 설치비용이 저렴하다는 장점을 가지고 있다(Kohl과 Riesenfeld, 1985).

본 연구에서는 이와 같은 결과를 토대로 분뇨처리장에서 발생하는 유화수소, 암모니아, 아민류등의 악취가스를 동시에 제거하기 위해 액상촉매 산화법을 이용하였다.

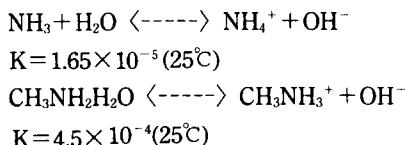
유화수소, 암모니아, 아민은 서로 상이한 성질을 갖는 기체로 물에 대한 용해도가 크다(Markham, 1941). 액상에 흡수된 유화수소는 수용액 중에서 아래식과 같이 해리된다.



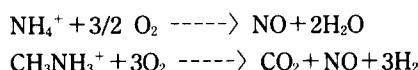
수용액 중의 황이온은 산소에 의하여 산화되어 고체로 침전한다.



암모니아 및 아민류는 수용액에서 다음과 같이 해리한다.



해리된 암모니아 및 아민류는 다음과 같이 산화된다.



수용액중에 OH^- 는 산성인 H_2S 용해를 증가시

키며, NH_4^+ 나 NH_3^+ 는 액상촉매의 염기도를 유지 시켜 지속적인 용해작용을 증가시켜 준다(Kohl과 Riesenfeld, 1985). 이때 산화작용을 촉진시키기 위하여 금속 촉매를 사용하는데 사용되는 금속이온은 이를 이온들과 친화력이 있어야 하며 산화 환원(Re-dox mechanism) 작용이 있어야 한다. 이러한 금속 이온중 알려진 것은 Fe^{2+} , Fe^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cu^{2+} , Cu^{3+} , As^{2+} , As^{3+} 등이 있다. 현재까지는 이를 금속이온 중심으로 촉매가 연구되어 왔으나(Teress, 1953; Ellwood, 1963) 수용액중에서 황이온, FeS , V_2S_5 , CuS , As_2S_3 등이 생성되어 촉매 손실이 많고 비소 계와 바나듐계 촉매의 경우 촉매 자체의 독성이 문제점으로 지적되어 왔다(Kohl과 Riesenfeld, 1985). 최근에는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 Fe (III)-Nitrilotriacetic acid complex(Melvin *et al.*, 1971), Fe (III)-N-(2-hydroxy ethyl)-EDTA(Han *et al.*, 1975)의 금속킬레이트제가 개발되어 상업화 되었다. 이를 촉매는 Fe^{3+} (U.S.Patent, 1978; Hardison과 McManus, 1990) 이온에 킬레이트를 형성시킨 점이 공통적인 특징인데 킬레이트의 안정도와 촉매 생 산비용등이 문제점으로 나타났다.

본 실험에서는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 의 Fe^{3+} 을 중심금속으로 하여 여기에 Etylene-Diamine-Tetra-Acetate를 킬레이트제로 한 촉매를 제조하고 기포탑반응기로 분뇨처리장에서 발생하는 악취가스를 대상으로 촉매의 활성을 연구하고 촉매용액의 최적조건을 알아보기 위하여 주입 가스량이 일정할 때 pH의 영향에 따른 가스 제거율과, 일정한 pH하에서 가스 주입량의 변화에 따른 제거율을 조사하였다. 또한 생성되는 황입자의 용해성을 알아보고자 반응 시간의 경과에 따른 입자의 크기 변화를 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 촉매의 제조

촉매의 조성과 농도는 李仁化(1993)에 의하여 제시된 촉매의 최적 농도인 Fe-EDTA를 기준으로 1000ppm을 유지시키기 위하여 Table 1과 같이 제조

하였다. 촉매의 제조 방법은 먼저 기포탑 반응기에 Ferric Nitrate 172.6g 용해시킨후 Na₂EDTA 144.3 g을 넣어 Fe-EDTA 칼레이트를 생성시킨후 pH를 조절하기 위해 Na₂CO₃ 81.96g을 넣어 촉매를 제조 한다.

Table 1. The composition of prepared catalyst

Materials	Conc.	Weight	Grams	Moles
1) Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O		404.02	172.6	0.43
2) Na ₂ EDTA		372.25	144.3	0.39
3) Na ₂ CO ₃		105.99	81.96	0.78
Water			20000	

- 1) Fe(NO₃)₃ · 9H₂O : Ferric nitrate
- 2) Na₂EDTA : Ethylenediaminetetraacetic acid, disodium salt
- 3) Na₂CO₃ : Sodium carbonate, anhydrous

2.2. 실험장치 및 방법

기포탑 반응장치의 유도계는 Fig. 1에 도시하였다.

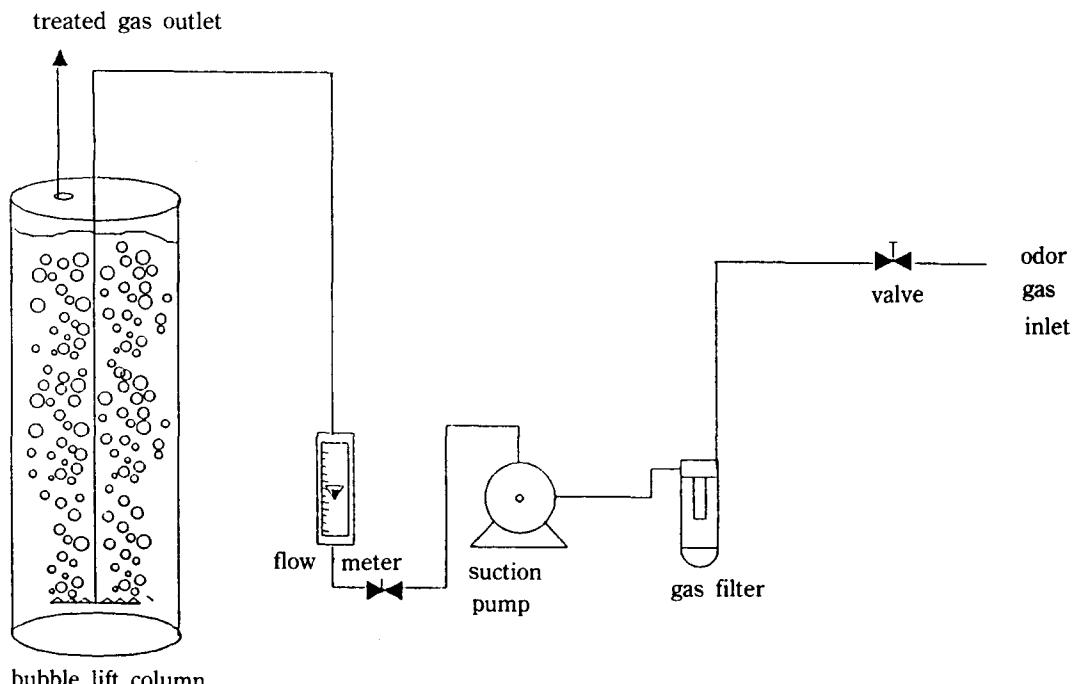


Fig. 1. Schematic diagram of bubble lift column reactor system.

반응기는 높이 120cm, 내경 20cm인 투명한 아크릴원통관으로 제작하였다. 분뇨처리장 농축조에서 발생하는 악취가스는 P.V.C 호스가 연결된 흡입펌프를 통해 유량계를 거쳐 sintered glass로 만들어진 8개의 분사구에 의하여 기포가 형성되어 반응한다. 단위 공정별 가스 발생 농도는 Table 2와 같다.

Table 2. The odor gas composition in the nightsoil treatment plant for each unit process

Gas	Concentration of each process (ppm)	Sludge tank (ppm)	Reservoir (ppm)	Concentrator (ppm)
H ₂ S	2	120	135	
NH ₃	5	54	64	
R-NH ₂	5	64	48	

2.3. 분석 및 pH 측정

액상촉매와 반응한 악취가스 농도는 연속흐림하에서 가스 주입 후 30분 간격으로 반응기 내부에서 검지관으로 측정하여 5회 분석한 값을 평균하였다. 반응전과 반응후의 가스중 악취성분 농도 결정은

가스 주입후 30분 간격으로 Gastec을 사용하여 5회 측정하여 평균한 값으로 하였다. 가스 농도 측정은 가스 주입 30분 후에 유화수소, 암모니아, 그리고 아민 순서로 측정하였다. 검지관은 유화수소, 암모니아, 그리고 아민 순서로 측정하였다. 검지관은 유화수소 H₂S NO.4 LL(2.5~60ppm), NO.4 M(25~250ppm)와 암모니아 NH₃ NO.3 L(1~30ppm), NO.3 M(50~500ppm), 그리고 아민 R-NH₂ No. 180(1~30ppm)를 사용하였다. pH meter는 Hanna instruments HI 8014 사용하였고 pH는 반응이 진행 중 측정하였다.

생성된 황 입자의 크기 분석을 위하여 레이저광 산란 방식에 의한 입도분석을 수행하였다. 측정기는 Malvern Instrumentats의 model MS-20을 사용하였다.

2.4. 가스 제거율 계산

악취가스의 제거율(Removal efficiency=R.E)은 다음과 같이 정의하였다.

$$R.E(\%) = \frac{\text{주입 가스의 농도} - \text{배출 가스의 농도}}{\text{주입 가스의 농도}} \times 100$$

단 가스 제거율은 반응이 정상상태(steady-state)에서 운전되고 촉매용액에 용해된 가스성분은 일정 농도로 유지되는 것으로 가정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH 변화에 따른 악취가스 제거율

산성 가스와 염기성 가스가 동시에 용액에 흡수되어 제거되기 위해서는 이온의 평형 농도를 결정하는 촉매 용액의 pH가 중요한 변수로 작용한다. 가스의 주입량을 일정하게 했을 때 pH 변화에 따른 영향을 연구하고자 다음과 같은 실험을 수행하였다. 용액의 pH는 Na₂CO₃ 첨가에 따라 조절하였고, 가스 주입량을 23 liter/min에서 pH의 변화에 따른 가스농도의 실험결과는 Table 3과 같다. 유화수소는 pH 8 이상에서 해리되고 pH 8 이하에서는 미해리

상태로 존재하며 용액중에 2단계로 해리되므로 pH가 낮은 영역에서는 유출가스중의 유화수소 농도가 20ppm 이상이었으나 pH 6.45 이상에서는 0 ppm으로 감소하였다. 암모니아는 pH 7 이하에서는 암모늄이온으로 존재하고 pH 7 이상에서는 미해리 상태로 존재하므로 암모니아는 낮은 pH 영역에서 1-0ppm 이었으나 pH 7부터 가스 농도가 증가하여 pH 7.76에서는 20ppm까지 증가하였다. pH 변화에 따른 악취가스 제거율 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에

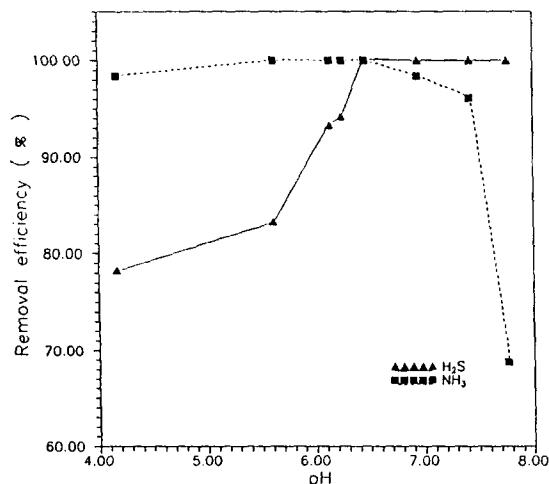


Fig. 2. Removal efficiency change of hydrogen sulfide and ammonia as catalyst's solution pH varied.

서 보는 바와 같이 pH 6.45에서 유화수소와 암모니아는 100% 제거율을 보였다. 그러나 유화수소나 암모니아는 pH 6을 기준으로 산성가스인 유화수소는 pH 6 이하에서 제거율이 78%로 떨어지나, pH 6 이상에서는 100% 제거율을 보인다. 염기성가스인 암모니아는 pH 7 이상에서 68%까지 제거율이 떨어지나 pH 6 이하에서 98% 이상 제거율을 볼 수 있다. 이와같은 결과를 토대로 산성 가스인 유화수소와 염기성 가스인 암모니아는 pH 6.0~pH 7.0 사이에서 동시에 제거할 수 있는 최적 pH임을 확인 할 수 있었다.

3.2. 악취가스 유량에 따른 제거율의 변화

반응기 내의 촉매 용액의 단위 시간당 처리할 수

Table 3. The treated outlet gases concentration with pH variation.(input gas feed rate : 23 liter/min)

pH meter	H ₂ S conc. (ppm)	NH ₃ conc. (ppm)
4.17	26	1
5.61	20	0
6.13	8	0
6.24	7	0
6.45	0	0
6.94	0	1
7.42	0	2.5
7.76	0	20

있는 가스의 유량을 알아보기 위하여 일정한 pH에서 유량을 변화시키면서 배출 가스중의 가스 농도들을 측정하는 실험을 수행하였다. 악취가스의 유량에 따른 배출 가스의 농도는 Table 4와 같다. pH 6.0에서 유량을 최고 23 liter/min까지 주입 할 때, 악취가스의 제거율은 Fig. 3에 도시하였다. 산성 가스인 유화수소는 pH 6.0에서 가스의 유량을 23 liter/min 증가시켜도 악취가스 제거율에는 변화를 보이지 않으나 염기성 가스인 아민 및 암모니아는 가스의 유량을 23 liter/min 증가시키면 암모니아는 91%, 아민은 90% 까지 제거율이 떨어진다. Fig. 3에

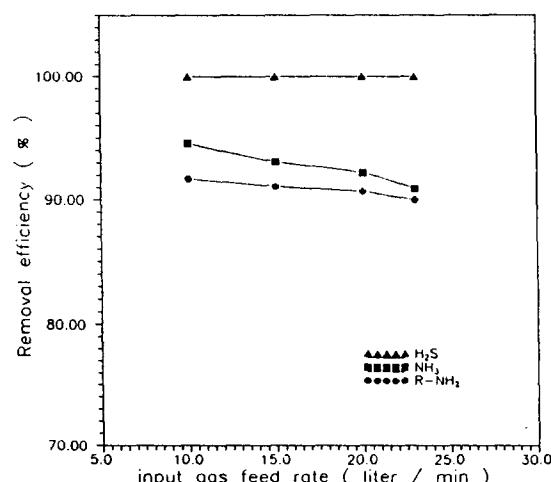


Fig. 3. Removal efficiency change as a function of gases feed rate on the pH 6.0.

나타낸 바와 같이 암모니아 보다는 아민이 유량에 따른 제거율에 큰 변화가 보임을 알 수 있고, 산성 가스는 유량의 변화에 안정하나 염기성 가스는 유량의 변화에 불안정함을 알 수 있다.

이와 같은 실험 결과로부터 염기성 가스의 분해 속도가 산성가스의 분해 속도보다 느림을 알 수 있었다.

Table 4. The treated outlet gases concentration with input gases rate on the pH 6.0.

input gas rate (L/min)	H ₂ S conc. (ppm)	NH ₃ conc. (ppm)	R-NH ₂ conc. (ppm)
	high low aver	high low aver	high low aver
10	0 0 0	3 4.5 3.75	4 5 4.5
15	0 0 0	4 4.9 4.45	4.8 4.8 4.8
20	0 0 0	5 5 5	5 5 5
23	0 0 0	5.1 6.5 6.8	5.2 5.5 5.35

3.3. 반응 시간의 경과에 따른 입자의 크기 변화

촉매의 산화 작용에 의하여 생성된 황 입자와 용액속에 포집되는 분진들에 의하여 반응 시간이 경과함에 따라 촉매 용액중의 입자가 증가하게 된다. 반응기 내에서 물질 전달을 용이하게 하고 반응기 내벽에 스케일이 형성되는 것을 방지하기 위해서는 촉매 용액중 입자 제거가 필수적이다. 입자 제거를 용이하게 하기 위해서는 입자의 크기를 클 수록 유리하다. 이러한 관점에서 반응 시간에 따른 입자의 크기가 클수록 유리하다. 이러한 관점에서 반응 시간에 따른 입자 성장 속도를 관찰하고, 입자 크기 분포를 알아보고자 다음과 같은 실험을 수행하였다.

반응 시간의 경과에 따라 생성되는 입자의 크기를 보고자 particle size analysis(PSA)를 수행하였다. 반응 시간이 2시간 경과후 채취한 입자의 크기는 Fig. 4와 같고, 입자의 크기는 0.37μ~10μ 사이에 분포하고 평균입자의 크기는 3.61μ였다. 반응 시간이 52시간 30분 경과후 입자의 크기는 Fig. 5와 같고, 입자의 크기는 2μ~18μ사이에 분포하고 평균 입자의 크기는 9.27μ로 증가하였다. 또한 반응시간 72시간 경과후 입자의 크기는 Fig. 6과 같고 입자의

High Under Size %	High Under Size %	Span 2.64				
80.0 100	24.9 99.2	7.75 82.9	2.41 36.5	0.75 21.2	0.23 4.1	D[4,3] 4.72μm
71.9 99.9	22.4 98.9	6.97 79.0	2.17 33.9	0.68 19.9	0.21 3.2	
64.7 99.9	20.1 98.5	6.27 74.7	1.95 31.7	0.61 18.3	0.19 2.4	
58.2 99.9	18.1 98.0	5.64 70.0	1.75 29.8	0.55 16.6	0.17 1.7	D[3,2] 1.10μm
52.3 99.8	16.3 97.3	5.07 65.1	1.58 28.3	0.49 14.8	0.15 1.1	
47.1 99.8	14.6 96.3	4.56 60.2	1.42 27.0	0.44 13.0	0.14 0.7	
42.3 99.8	13.2 95.1	4.10 55.4	1.28 25.9	0.40 11.2	0.12 0.4	D[v,0.9] 9.91μm
38.1 99.7	11.8 93.5	3.69 50.9	1.15 25.0	0.36 9.6	0.11 0.2	
34.2 99.6	10.7 91.6	3.32 46.7	1.03 24.2	0.32 8.0	0.10 0.1	
30.8 99.5	9.58 89.2	2.98 42.9	0.93 23.3	0.29 6.6		D[v,0.1] 0.37μm
27.7 99.4	8.62 86.3	2.68 39.5	0.83 22.4	0.26 5.3		
Source = : Sample		Beam length = 2.2mm		Model indp		
		Residual = 0.247%				D[v,0.5]
Focal length = 45mm		Obscuration = 0.0656		Volume Conc. = 0.0023%		3.61μm
Presentation = stnd		Volume distribution		Sp.S.A 5.4616m ² /cc.		

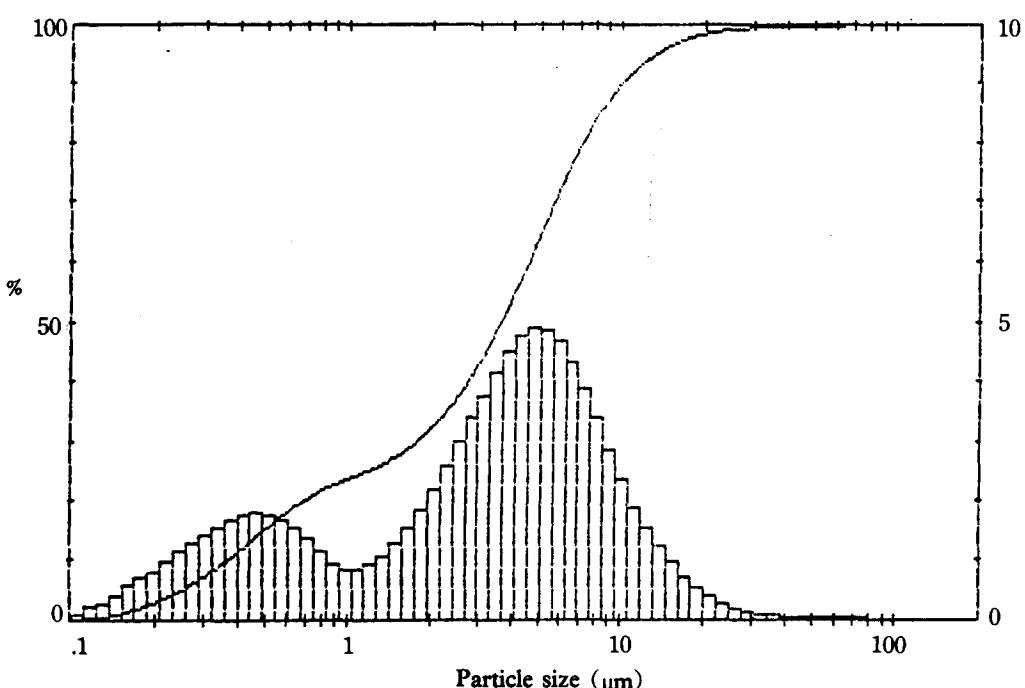


Fig. 4. The particle size analysis data of the sample of 2 hour reaction time passed.

High Under Size %	High Under Size %	Span 1.63				
80.0 100	24.9 96.9	7.75 37.6	2.41 9.1	0.75 7.0	0.23 1.7	D[4,3]
71.9 99.9	22.4 95.4	6.97 31.4	2.17 8.8	0.68 6.6	0.21 1.3	10.31 μ m
64.7 99.9	20.1 93.2	6.27 26.0	1.95 8.6	0.61 6.2	0.19 1.0	
58.2 99.8	18.1 90.1	5.64 21.5	1.75 8.4	0.55 5.7	0.17 0.7	D[3,2]
52.3 99.8	16.3 86.0	5.07 18.0	1.58 8.3	0.49 5.2	0.15 0.4	10.31 μ m
47.1 99.7	14.6 80.8	4.56 15.4	1.42 8.2	0.44 4.7	0.14 0.3	
42.3 99.5	13.2 74.5	4.10 13.4	1.28 8.1	0.40 4.1	0.12 0.2	D[v,0.9]
38.1 99.4	11.8 67.5	3.69 11.9	1.15 7.9	0.36 3.6	0.11 0.1	10.31 μ m
34.2 99.1	10.7 60.1	3.32 10.8	1.03 7.8	0.32 3.1	0.10 0.0	
30.8 98.6	9.58 52.4	2.98 10.0	0.93 7.6	0.29 2.6		D[v,0.1]
27.7 97.9	8.62 44.7	2.68 9.5	0.83 7.3	0.26 2.1		10.31 μ m
Source = : Sample		Beam length = 2.2mm		Model indp		
		Residual = 0.524 %				D[v,0.5]
Focal length = 45mm		Obscuration = 0.2161		Volume Conc. = 0.0190 %		9.27 μ m
Presentation = stnd		Volume distribution		Sp.S.A 5.4616m ² /cc.		

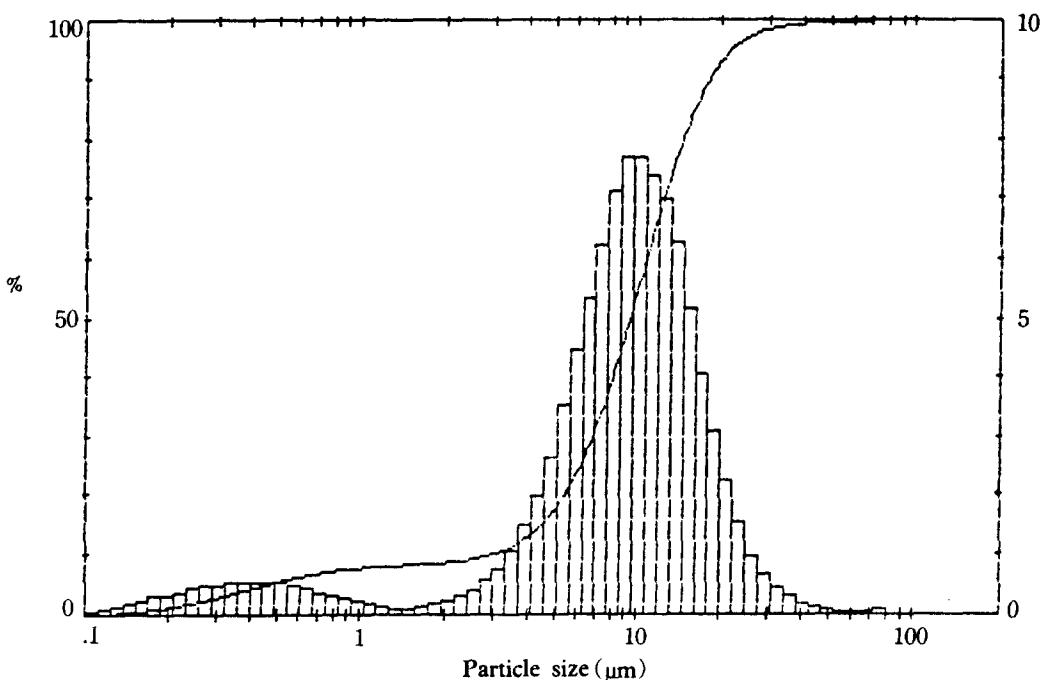


Fig. 5. The particle size distribution analysis data of the sample of 52.5 hour reaction time passed.

High Under Size %	High Under Size %	Span 2.13				
80.0 100	24.9 58.2	7.75 15.6	2.41 8.7	0.75 6.5	0.23 2.1	D[4,3] 24.78 μm
71.9 98.1	22.4 52.0	6.97 14.4	2.17 8.4	0.68 6.2	0.21 1.8	
64.7 96.2	20.1 45.7	6.27 13.4	1.95 8.1	0.61 5.9	0.19 1.4	
58.2 94.0	18.1 39.9	5.64 12.6	1.75 7.9	0.55 5.6	0.17 1.1	D[3,2] 3.05 μm
52.3 91.4	16.3 34.8	5.07 11.8	1.58 7.8	0.49 5.2	0.15 0.7	
47.1 88.3	14.6 30.5	4.56 11.2	1.42 7.6	0.44 4.8	0.14 0.5	
42.3 84.7	13.2 26.6	4.10 10.6	1.28 7.4	0.40 4.3	0.12 0.3	D[v,0.9] 49.83 μm
38.1 80.6	11.8 23.4	3.69 10.1	1.15 7.3	0.36 3.9	0.11 0.2	
34.2 75.8	10.7 20.9	3.32 9.7	1.03 7.1	0.32 3.4	0.10 0.1	D[v,0.1] 3.58 μm
30.8 70.2	9.58 18.8	2.98 9.3	0.93 6.9	0.29 3.0		
27.7 64.2	8.62 17.1	2.68 9.0	0.83 6.7	0.26 2.6		
Source = : Sample		Beam length = 2.2mm		Model indp		
		Residual = 1.673%				D[v,0.5]
Focal length = 45mm		Obscuration = 0.2131		Volume Conc. = 0.0274%		21.66 μm
Presentation = stnd		Volume distribution		Sp.S.A 1.9698 $\text{m}^2/\text{cc.}$		

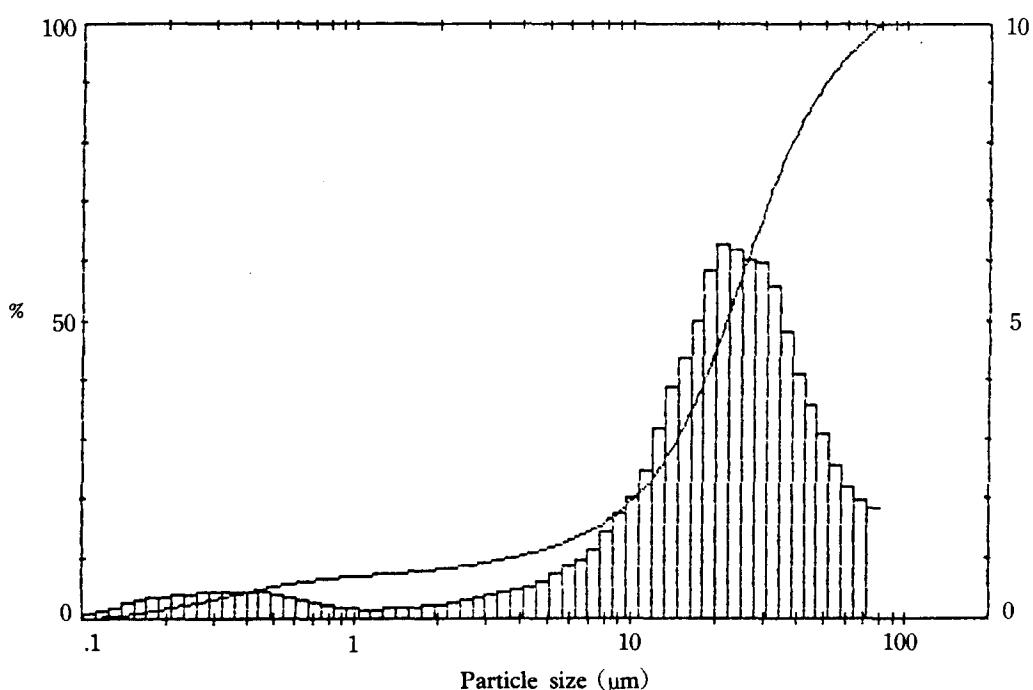


Fig. 6. The particle size distribution analysis data of the sample of 72 hour reaction time passed.

크기는 $3.5\mu\sim 50\mu$ 사이에 분포하고 평균 입자의 크기는 21.7μ 이다. 이러한 결과로 미루어 보아 반응 시간이 경과함에 따라 입자의 크기가 점차 성장하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

분뇨처리장에서 발생하는 악취가스인 유화수소, 암모니아, 아민을 Fe-EDTA계 액상촉매 산화법을 이용하여 제거하는 실험결과는 아래와 같다.

1. 악취가스인 유화수소나 암모니아는 pH 6.0~7.0 사이에서 최적 pH임을 확인하였고, 산성 가스인 유화수소와 염기성 가스인 암모니아가 동시에 제거됨이 확인되었다.
2. 유량이 변화함에 따라 산성 가스는 제거율에 영향을 미치지 않았지만 염기성 가스는 제거율이 떨어지고 있고, 암모니아 보다는 아민의 제거 효율이 떨어지고 있음을 알 수 있다.
3. 반응 시간이 경과함에 따라 입자의 평균 크기는 2시간 후 3.61μ , 52시간 30분 후 9.27μ , 72시간 후에는 21.7μ 로 점차 성장함을 보인다.

参考文献

- 李仁化, 1993, Fe-EDTA계 액상촉매를 이용한 유화수소 제거에 관한 연구, 한국환경공학회지, 제25권 2호.
- A.P.H.A., 1977, Method of air sampling and analysis, 2nd ed.
- A.P.H.A., 1981. Standard methods for the examination of water and wastewater, 15th ed.
- Arnold, J. H., 1930. Diffusion II : Kinetic Theory of Diffusion in Liquid systems, J.Am. Chem. Soc., 52, 3937.
- Cho, K.S., M. Hirai and M. Shoda, 1991, Degradation Characteristics of hydrogen sulfide, methanethiol, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide by *Thiobacillus thioparus* DW 44 isolated from peat biofilter, J. Ferment. Bioeng., 71, 384-398 pp.
- Danckwerts, P.V., 1970. Gas-Liquid Reactions, McGraw-Hill, New York.
- Han, J.S., Winkler and Basel, 1975, Shell Oil Company Huston, Texas U.S Pat. 4,091,073.
- Hellman, T.M. and F.H. Small, 1974, Characterization of the odor properties of 101 Petrochemicals using Sensory Method, J. Air Pollut. Control Assoc., 24, 10 979-982pp.
- Kohl, A.L. and F.C. Riesenfeld, 1985, Gas Purification, 4th ed., Gulf Publishing, Houston.
- Mardison, L.C. and D.E. Rawshaw, 1992, ARI Technologies, Inc., Palatins, III : Hydrocarbon Processing.
- Markham, A.E., 1941, The Solubility of Gases in Liquids, Che., rev., 28(519).
- Melvin L., Roberts and Woodridge, 1971, Nalco Chemical Company U.S Pat. 3,622,273.
- Moncrieff, R.W., 1967, The chemical senses, 3th ed., Leonard Hill, London. Shah, Y.T., Kolkars, B.G. and Godbole, S.P., 1982. Aiche Joural 28, 3.
- Sperr., 1932, U.S Pat. 1,841,419.
- Sullivan, R.J., 1969, Preliminary Air Pollution survey on odorous compounds, A.Literature Review, NAPCA PUB. APTP 66-24pp.
- Teress, E., 1953, Gas-U Warrserfach, 94,9,260.
- Turk, A., 1966, Industrial odor control and its Problems, Che.Eng., 73, 70-81pp.
- United States Patent, 1978, No. 076,621. Feb 28.