

물을 흡수매체로 이용한 트리메틸아민과 환원황화합물의 제거효율 비교 연구

Removal Efficiency of Some Odorants against Water as Sorptive Media: A Case Study on Trimethylamine and Reduced Sulfur Compounds

안지원 · 김기현* · 옥준석¹⁾ · 김용현¹⁾

세종대학교 지구환경과학과, ¹⁾서울과학고등학교

(2009년 8월 19일 접수, 2009년 10월 6일 수정, 2009년 11월 4일 채택)

Ji-Won Ahn, Ki-Hyun Kim*, Joon-Seok Ok¹⁾ and Yong-Hyun Kim¹⁾
Department of Earth & Environmental Sciences, Sejong University
¹⁾*Seoul Science Highschool*

(Received 19 August 2009, revised 6 October 2009, accepted 4 November 2009)

Abstract

In this study, the removal efficiency of trimethylamine (TMA) and four reduced sulfur compounds (RSC) of H₂S, CH₃SH, DMS, and DMDS was investigated using deionized water as absorbent. To this end, two types of experiments were conducted which include: (1) by passing both RSC and TMA standard gases through water contained in an impinger system and (2) by passing TMA gases through a water spray system. In the former method, TMA standard gases were effectively removed (below detection limit) in all experiments. Likewise, minor fractions of some RSC (CH₃SH, DMS, and DMDS) were removed by water in line with theoretical expectations. In addition, the first type of our experiment was extended further to test some commercially available odor treatment products. The results of this test showed that removal efficiencies of RSC ($8.2 \pm 13.7 \sim 43.7 \pm 2.48\%$) were different significantly among 4 kinds of absorbent, while the removal of TMA was consistently good as water. In the second phase of experiment, removal efficiency of TMA was tested by passing its standard gas through a water spray system. The overall results of our study showed that the actual removal efficiency of odorants by water (as sorptive media) approached the values that can be predicted theoretically (by Henry's law).

Key words : Removal efficiency, Trimethylamine, Reduced sulfur compounds, Absorbent, Henry's law

1. 서 론

환경오염의 결과로 나타나는 여러 가지 유형의 현상 중에서 악취문제의 심각성이 점차 주요한 관심사

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-499-9151, E-mail : khkim@sejong.ac.kr

로 대두하고 있다. 악취성분의 관리 및 제어는 삶의 질을 향상 또는 유지하는데 있어 중요한 요소로 간주할 수 있다(Hirano *et al.*, 1996). 악취문제를 체계적으로 관리하기 위해서는 악취성분들의 특성을 포괄적으로 이해하는 것이 중요하다. 주요 악취성분에 해당하는 트리메틸아민(trimethylamine: TMA)과 황화수소를 위시한 환원황화합물(reduced sulfur compounds: RSC)은 낮은 최소감지농도를 가진 성분으로 잘 알려져 있다(Nagata, 2003). 이들 성분은 악취의 원인물질로서 뿐만 아니라(잠재적인 독성으로 인하여) 환경독성학적으로도 중요하게 다루어지고 있다(Pandey and Kim, 2009; Ying *et al.*, 2009; Choi *et al.*, 2005; Malhautier *et al.*, 2003).

악취성분의 제거는 보편적으로 화학적 또는 물리적인 탈취방법이 가장 잘 알려져 있다. 그 중, 황과 질소계 성분의 제거를 위해 화학세척법(chemical scrubbing), 열처리 방법(thermal treatment), 활성탄(activated carbon) 흡착법, biofilter 방법 등을 적용한 연구 사례가 있다(Pandey *et al.*, 2009; Couvert *et al.*, 2008; An *et al.*, 2007; Chung *et al.*, 2005). 화학세척법은 오염물질을 흡수액과 물리적으로 접촉시켜 용해 또는 화학적 반응을 유도하는 방법을 말한다. 화학세척법의 경우, 처리비용이 저렴하다는 특징이 있어, 공장의 배출가스를 처리하는 방법으로 널리 사용하고 있다. 또한 흡수액으로는 물(또는 수용액)을 주로 사용하기 때문에, 헨리의 법칙에 의한 가스의 용해도가 제거효율에 결정적인 영향을 미친다(Alix *et al.*, 2009).

본 연구에서는 TMA와 4종의 RSC 성분들에 대하여 물을 흡수매체로 이용한 제거효율을 평가하고자 하였다. TMA는 액체/기체 간의 헨리상수가 커서, 물에 의한 용해제거가 용이한 성분으로 잘 알려져 있다. 반면, RSC는 용해도가 낮기 때문에, 물을 이용한 제거가 용이하지 않은 편이다. 이렇게 흡수특성이 대조적인 악취성분들을 이용한 비교제거실험을 수행하기 위해, 일정 농도의 표준시료를 조제하였다. 그리고 이들의 흡수 전과 후 단계의 농도를 각각 측정하고 그 차이를 비교하는 방법으로 제거율을 평가하였다. 이때 제거대상 악취시료가 물에 접촉 후 통과하는 유속과 표준시료의 농도변화가 악취의 제거율에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. 또한 헨리상수를 이용한 각 개별성분의 용해도를 산출하여, 이론적 악취제거율과 실제제거율 간의 차이도 동시에 확인하고

자 하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 2009년 현재, 환경부에서 지정하여 관리하고 있는 17가지 악취성분 중 5가지 대상성분(질소계 화합물인 TMA와 황화수소를 포함하는 4가지 RSC)을 분석대상으로 설정하였다(KMOE, 2008). 그리고 다음과 같이 단계별 접근을 통해, 비교분석을 시도하였다. 가장 먼저, 악취가스를 물에 통과시킬 때, 악취가스의 농도와 통과유속의 변화가 제거효율에 미치는 영향을 동시에 평가하고자 하였다(Exp 1A). 그리고 물 대신에 일반적인 화학적 처리제를 이용하여 악취성분에 대한 제거율을 측정하고, 액상 매체들 간의 차이에 따른 비교를 시도하였다(Exp 1B). 또한 2번째 단계의 연구에서는 최대한 현장방식을 모사하기 위한 실험을 시도하였다. 이를 위하여, 본 연구실에서 간이흡수탑을 설계하고, 이를 이용한 악취제거율을 평가하였다(Exp 2). 단, 이 2단계의 실험은 기술적인 어려움으로 인해, 제거효율의 평가가 용이한 TMA 표준시료에 국한하여 실시하였다. 특히, TMA 성분이 간이흡수탑을 통과하는 동안 분사한 물에 의하여 TMA의 제거가 일어나는 특성을 평가하고자 하였다.

2.1 작업용 표준시료의 조제

본 연구에서 질소계 화합물인 TMA와 황계열 화합물인 4가지 RSC 성분(H_2S , CH_3SH , DMS, DMS)들을 주 분석대상성분으로 설정하였다. 이들 5가지 악취 성분들은 표 1에 제시한 바와 같이 최소감지농도가 3 ppb 이하를 유지한다. 이들은 낮은 농도에서도 악취유발 효과가 큰 성분들로 잘 알려져 있다. 5가지 대상성분들에 대한 악취제거율의 평가는 크게 2가지 단계로 구분하여 접근하였다. 이들 각 단계의 실험을 위한 작업용 표준시료는 실험목적에 적합하도록 개별적으로 준비하였다(표 2).

TMA와 RSC 성분의 동시제거에 대한 실험을 위해서, 각각 5,010과 10 ppm의 농도로 구매한 원표준시료(Rigas, Korea)를 이용하였다. 첫번째 실험(Exp 1A)을 위한 작업용 표준시료는 저농도대와 고농도대로 구분하여 조제하였다. 우선, 저농도대의 작업용 표준

Table 1. Basic information of target odorants for the sorptive removal test against water and liquid treatment media.

Order	Group	Full name	Short name	CAS No.	Chemical formula	Structure	Molecular weight (g mole ⁻¹)	Permissible concentration ^b		Threshold ^c (ppm)
								Industry (ppm)	Others (ppm)	
1	N compound	Trimethyl amine	TMA	75-50-3	C ₃ H ₉ N		59.1	0.02	0.005	0.000032
2	RSC ^a	Hydrogen sulfide	H ₂ S	7783-06-04	H ₂ S		34.1	0.06	0.02	0.00041
3		Methyl mercaptan	CH ₃ SH	74-93-1	CH ₃ SH		48.1	0.004	0.002	0.00007
4		Dimethyl sulfide	DMS	75-18-3	C ₂ H ₆ S		62.1	0.05	0.01	0.003
5		Dimethyl disulfide	DMDS	624-92-0	C ₂ H ₆ S ₂		78.1	0.03	0.009	0.0022

^aReduced sulfur compounds; ^bMalodor Prevention law (Korea Ministry of Environment, 2005); ^cNagata (2003)

Table 2. Preparation of working standards of trimethylamine (TMA) and four reduced sulfur compounds (RSC) in water sorption experiment.

a. Primary standard concentration

Compound name	TMA	RSC
(ppm)	5,010	10

b. Preparation of working standard for Exp 1A and 1B

Dilution factor	Mixing formula				Concentration	
	TMA	RSC	TMA (mL)	RSC (mL)	Final volume (L)	TMA (ppb)
100,000	200	0.1	50	10	50.1	50.0
25,000	50	0.4	200	10	200	200
100,000	200	1	500	100	50.1	50.0

c. Preparation of working standard for Exp 2

Dilution factor	Mixing formula		Concentration
	TMA	Final volume (L)	
166,667	0.3	50	TMA (ppb)
50,000	1	50	100

시료 (50 ppb)는 10 L Tedlar bag을 이용하여 TMA와 RSC 원표준시료를 0.1과 50 mL를 주입하고, 나머지는 고순도 N₂를 이용하여 채워주는 방식으로 조제하였다. 고농도대의 작업용 표준시료 (200 ppb)는 10 L Tedlar bag에 TMA와 RSC 원표준시료를 0.4와 200 mL씩 주입하였다. 그리고 나머지를 고순도 N₂로 10 L

가 되도록 채우는 방식으로 진행하였다. 본 연구에서는 두가지 농도대의 작업용 혼합 표준시료를 3가지 유속 (140, 350, 700 mL min⁻¹)으로 임핀저 시스템에 주입하면서 흡수제거를 유도하였다. 3가지 유속에서 실험을 진행하기 위하여, 50과 200 ppb에 해당하는 표준시료는 각각 3개씩 조제하여 준비해 두었다. 이렇게 조제한 TMA와 RSC 4종의 표준시료들은 물에 흡수시키기 전의 농도를 확인하였다. 10 L Tedlar bag에 조제한 작업용 표준시료는 1 L Tedlar bag에 직접 연결한 후, 손으로 눌러주는 방식으로 작업용 표준시료를 백에서 백으로 옮겨주었다. 이와 같이, 백과 백 간의 이동을 3차례 반복하는 방식으로 3개의 1 L Tedlar bag의 replicate 시료를 확보하였다. 본 연구에서는 물 이외에 화학적인 흡수제의 종류에 따른 악취가스의 제거를 동시에 평가하고자 하였다 (Exp 1B). 이를 위해, 100 L Tedlar bag을 이용하여 TMA와 RSC 원표준시료를 각각 1과 500 mL 주입한 후, 나머지를 고순도 N₂로 최종부피가 100 L가 되게 각각 50 ppb의 농도로 조제하여 실험 1B에 활용하였다.

두번째 단계의 실험 (Exp 2)에서는 사용할 작업용 표준시료의 양을 감안하여, 100 L Tedlar bag으로 총 50 L에 달하는 TMA의 작업용 표준시료를 조제하였다. 단, 2단계 실험은 물에 대한 용해도가 큰 TMA 단일성분에 국한하여 평가를 진행하였다. 용해도가 현저하게 낮은 RSC의 경우, 이러한 효과를 면밀하게 평가하기 어려우므로 제외시켰다. 고순도의 N₂ 가스에

5,010 ppm 농도대의 원표준시료를 각각 0.3과 1 mL만큼 주입하였다. 총 부피를 50 L가 되도록 N₂를 충전한 TMA 작업용 표준시료는 각각 30과 100 ppb에 해당한다. 본 연구에서는 각 실험들(Exp 1A, 1B, 2)에서 사용한 표준시료들을 blank 실험의 확인과정을 거쳤다. 그 결과, 모든 실험에서 예상농도와 실제농도 간의 오차가 10% 미만으로 나타났다.

2.2 시료채취 방법

본 연구의 시발점에 해당하는 Exp 1은 악취시료가 적정부피의 물 또는 처리제 용액을 거쳐 통과해 나올 때 악취성분의 제거특성을 평가하고자 하였다. 이를 위해, 50과 200 ppb 농도대의 작업용 표준시료를 담은 Tedlar bag을 임핀저의 주입부에 연결해 주었다. 그리고 임핀저의 다른 한쪽 끝은 빈 Tedlar bag을 삽입한 링샘플러(Lung sampler, ACEN, Korea)에 연결하였다. 링샘플러에 걸어준 진공을 서서히 풀어주는 방식으로, (1) 조제한 작업용 시료가 임핀저를 거치며, (2) 일정 부분 또는 그 이상으로 제거가 이루어지고, (3) 최종적으로 빈 Tedlar bag으로 이동할 수 있는 조건을 형성해 주었다. 그리고 시료의 이송 전후에 발생하는 농도차이를 분석하는 방식으로 흡수제거율을 측정하였다.

시료를 흡수시키기 전, 10L의 작업용 표준시료 중, 3L 만큼의 시료는 흡수전의 농도를 확인하기 위하여 1 L Tedlar bag 3개에 옮겨주었다. 그리하여 두가지 농도대의 작업용 표준시료를 7L만큼 담은 Tedlar bag으로 실험을 진행하였다. Exp 1은 모두 임핀저에 증류수를 70 mL 만큼 채운 조건에서 진공이 걸린 링샘플러의 시료주입밸브를 열어주었다. 이와 동시에 임핀저 전단의 작업용 표준시료가 증류수를 통과한 후, 임핀저 후단에 연결한 Tedlar bag으로 표준시료가 옮겨지도록 유도해 주었다(그림 1). 이때 7L 작업용 표준시료가 모두 옮겨가는 시간을 50, 20, 10분으로 조절하여, 시료의 이송 유속의 평균치를 140, 350, 700 mL min⁻¹으로 맞추어 주었다.

Exp 1B는 Exp 1A에 물대신 상업적으로 판매중인 여러 가지 흡수제들을 같은 방식으로 조사하였다. 이러한 비교실험은 5가지 종류의 흡수제(EcoRant 9149 (ABS 1), Ecorant M (ABS 2), Ecorant J (ABS 3), Ecorant Y (ABS 4), Ecorant F (ABS 5), Inwoo corporation, Korea)를 70 mL씩 담아서 진행하였다(본 연구에서

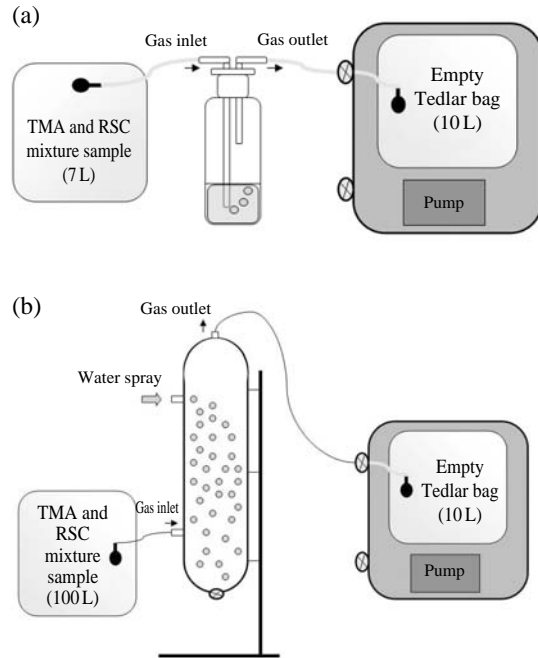


Fig. 1. Schematic diagram of sampling apparatus to investigate sorptive removal of odorants in liquid media: (a) sorption method (Exp 1A and 1B) and (b) spray method (Exp 2) using a spray system with 0.6 L capacity.

사용한 흡수제는 악취성분의 제거를 위해, 제조업체에서 목초액 등과 계면활성제를 혼합하는 방식으로 조제한 제품들이다.). 5가지 흡수제 모두 계면활성제 성분으로 인해, 악취시료가 통과하면 과다하게 bubble이 발생하는 문제가 있다. 따라서 시료채취를 원활하게 진행하기 위해, 실제 현장에서 분무하는 조건과 유사하게 흡수제를 증류수로 각각 100배씩 희석한 후, 실험에 사용하였다. 또한 유속의 증가에 따른 bubble의 과다발생을 감안하여, TMA와 RSC의 혼합시료를 통과시키는 유속은 약 120 mL min⁻¹ 수준을 초과하지 않게 설정하여 시료채취를 진행하였다.

Exp 2는 간이흡수탑과 유사한 모형을 제조하여, 흡수매체를 배제한 조건에서 TMA 시료가 챔버의 주입부로부터 유출구로 통과하는 조건에서 물을 spray 분사시키는 방식으로 제거효율을 평가하였다(그림 1). Exp 2를 위한 간이흡수탑은 내경이 5 cm이며 높이가 30 cm인 원형탑의 형태로 제작하였다. 그리고 간이흡수탑의 하단에는 gas를 통과시킬 수 있는 주입구를,

중상층 부분에는 물의 분사가 가능하게 제작하였다. 또한 흡수탑 상단에는 흡수탑 통과 시료의 채취용 배출구를 만들어 두었다. 가장 먼저 30 ppb 농도대의 TMA 시료를 담은 Tedlar bag을 흡수탑 하단에, 그리고 배출구에는 링샘플러를 각각 연결하였다. 따라서 배출구를 통해 빠져나오는 시료는 모두 링샘플러에서 바로 채취할 수 있게 준비하였다. 본 실험에 앞서, 예비조사의 일환으로 흡수탑 내부에 들어있는 공기를 flush하기 위하여, TMA 표준시료를 5 L 만큼 흡수탑에 통과시켜 주었다. 그리고 증류수를 분사시키지 않는 상태에서 단순히 간이흡수탑을 통과한 TMA의 농도를 확인하고자 시료를(링샘플러를 이용하여) 10 L 만큼 채집하였다. 증류수의 분사가 없는 상태에서 시료채취를 완료하고, 다음 단계의 실험을 진행하였다. 분사실험은 시료를 채취하는 동안 증류수 분사 노즐을 이용하여 각각 50과 100 mL 물을 분사시켜 주는 조건으로 진행하였다. 모든 시료의 채집은 약 1 L min⁻¹의 유속으로 10분으로 고정하여 10 L만큼 채취하였다. 시료의 채취시간 및 물의 분사시간은 10분으로 고정하여, 증류수의 분사가 끝나면 blank 실험과 동일한 방식으로 진행하였다. Exp 2의 경우, 30 ppb의 저농도와 100 ppb의 고농도 TMA 표준시료에 모두 동일한 방식으로 진행하였다.

2.3 약취성분들의 분석방법

본 연구에서는 TMA 성분의 채취 및 분석을 링샘플러를 직접 사용하는 방식으로 진행하였다. 1차로 확보한 시료를 1 L 크기의 Tedlar bag에 옮긴 후, solid phase microextraction (SPME) 방식으로 농축을 유도하여 GC 시스템으로 분석하였다(Kim *et al.*, 2006).

Tedlar bag은 시료의 보관성, 흡착성 등의 문제점이 존재한다. 그러나 본 연구진은 선행연구를 통해 SPME 방식의 시료 손실율을 위시한 여러 가지 분석특성을 보고한 바 있다(Kim and Kim, 2009). TMA 성분의 농축 및 흡착은 PDMS/DVB (polydimethylsiloxane/divinylbenzene, 65 µm coating, Supelco) fiber로 30분간 유도하였다. 흡착을 유도한 fiber를 GC (Model: Dani-GC 1000, Italy)의 injector에 주입한 상태에서 230°C로 5분간 탈착을 유도하였다. 열탈착이 이루어진 TMA 성분은 아민류의 분석에 용이한 CP 7448-Volamin (length: 60 m, ID: 0.32 mm, film thickness: 1.8 µm, Varian)으로 분리유도를 유도한 후, Nitrogen phospho-

Table 3. Operational conditions of GC for the analysis of TMA and RSC samples collected from water sorption experiment.

a. Trimethylamine (TMA)			
GC (oven) ^a	Temperature	80	°C (8 min.)
	Ramping rate	20	°C min ⁻¹
	Max Temp	240	°C (5 min.)
	Total Time	21	min
Injector	Temperature	230	°C
	Column flow	3	mL min ⁻¹
	Split flow	Splitless	mL min ⁻¹
NPD	Detector Temp:	300	°C
	H ₂ flow	6.80	mL min ⁻¹
	He flow	10.6	mL min ⁻¹
	Air flow	175	mL min ⁻¹
SPME	PDMS/DVB (65 µm Coating, Supelco)		
	Conditioning: 250°C, 30 min		
	Sample absorption time: 10 min (1 L-Tedlar bag)		
	Sample desorption time: 5 min (GC injector at 230°C)		
^a GC-NPD system (Model: GC-1000, Dani, Italy)			
b. Reduced sulfur compounds (RSC)			
GC (oven) ^b	Temperature	80	°C (4.5 min.)
	Ramping rate	20	°C min ⁻¹
	Max Temp	200	°C (9.5 min.)
	Total Time	20	min
	Column flow	1.5	mL min ⁻¹
	Split flow	15	mL min ⁻¹
PFPD ^c	Detector Temp:	240	°C
	H ₂ flow	11.5	mL min ⁻¹
	Air flow	10	mL min ⁻¹
	Air flow	10	mL min ⁻¹
AS/TD ^d	Cold trap temp low	-15	°C
	Cold trap temp high	230	°C
	Cold trap hold time	5	min
	Valve temp	80	°C
	Transfer line temp	80	°C
	Minimum pressure	5	psi

^bGC (Model: DS-6200, Donam, Korea)

^cPFPD (Model: 5380, O.I. Co., USA)

^dAS/TD (Model: Unity, Markes international, UK)

rous detection (NPD) 방식으로 검출하였다.

황화합물에 대한 분석은 황성분에 대해 고감도를 보이는 GC/PFPD (Pulsed flame photometric detector: O.I. Co., Model 5380, USA) 시스템을 이용하였다.

Tedlar bag으로 채취한 시료들은 저온농축열탈착 시스템 (Air server (AS)와 Thermal desorber (TD): Markes, Ltd, UK)과 연계하여 분석하였다(Ahn *et al.*,

Table 4. The concentrations of TMA and RSC determined after passing 70 mL of water contained in an impinger system (Exp 1A).

Order	Initial concentration ^a (ppb)	Flow rate (mL min ⁻¹)	Final concentration ^b (ppb)				
			TMA	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS
1	200	140	<u>0.41</u> ^c	97.4	163	153	159
2		350	<u>0.41</u>	110	167	159	144
3		700	<u>0.41</u>	110	172	163	141
4	50	140	<u>0.41</u>	19.6	41.9	39.5	37.5
5		350	<u>0.41</u>	30.8	43.6	47.3	39.8
6		700	<u>0.41</u>	26.3	42.1	40.7	40.0

^aThe concentrations of working standard before water sorption; ^bThe concentrations of working standard after water sorption; ^cDL value is underlined

2008). TD 내부에서 황화합물들의 저온농축을 유도하기 위하여, cold trap (CT)에 -15°C 온도의 조건으로 일정 유량만큼 시료를 주입하였다. RSC 성분들에 대한 저온농축을 유도하기 위해, Carbo-pack B와 Silica gel을 충전한 CT를 사용하였다. 그리고 CT를 순간 250°C의 고온으로 상승시켜 5분간 열탈착을 유도하였다. 열탈착이 이루어진 시료는 GC (Donam instrument, Model: DS 6200, Korea)의 칼럼으로 이동시켜 분석하였다. GC 내부에서 RSC 성분들을 분리하기 위해, BP-1 (Length: 60 m, ID: 0.32 mm, Film thickness: 5.0 μm, SGE) 칼럼을 사용하였다. TMA와 RSC의 분석에 사용한 GC/NPD와 AS/TD-GC/PFPD 시스템의 상세분석조건은 표 3에 제시하였다.

본 연구에서 사용한 GC/NPD와 AS/TD-GC/PFPD 시스템에 대한 분석재현성(정밀도)을 평가하기 위해, 상대표준오차(relative standard error, RSE)와 검출한계(method detection limit, MDL)를 산출하였다. RSE는 표준시료를 분석하여 검량선을 확보할 때, 중간농도에 해당하는 표준시료를 3회 반복 분석하는 방법으로 구하였다. TMA의 경우, GC 주입구에 ~100 ng 만큼 3회 반복 주입하였고, RSC는 H₂S를 기준으로 1.4 ng만큼 주입하는 방법으로 진행하였다. 그 결과, TMA와 RSC에 대한 RSE 값은 각각 1.93%와 0.62%로 안정적인 수준으로 나타났다. 검출한계 값은 각 성분들의 분석결과에서 S/N=3 이상인 피크면적 값 7개(N=7)를 이용하였다. 최소피크면적들의 표준편차를 구한 다음, t-분포에서 신뢰구간 90%일 때의 임계값인 3.14를 곱하는 방식으로 계산하였다. 그 결과, TMA와 RSC의 MDL 값은 0.4 ppb(1 ng)와 0.03~0.1 ppb(0.02~0.04 ng)로 나타났다.

3. 결과 및 토론

본 연구에서는 주요 악취성분으로 알려져 있는 TMA와 RSC 4종을 대상으로 흡수법에 의한 제거효율의 기본 특성을 연구하고자 하였다. 이를 위하여, 실험은 크게 2가지 관점으로 나누어서 진행하였다.

3.1 물을 이용한 흡수통과법의 악취 제거율 비교 (Exp 1A)

본 연구의 초기단계인 Exp 1A에서는 물을 매체로 사용하여, TMA와 RSC 4종 성분들의 제거특성을 조사하고자 하였다. 이를 위하여, 10L Tedlar bag에 50과 200 ppb 농도대의 작업용 표준시료를 각각 조제하여 평가를 실시하였다. 7L의 작업용 표준시료는 70 mL 증류수를 주입한 임핀저에 통과시켜 주었다. 증류수를 통과할 때, 유속에 의한 제거효율의 비교를 위하여, 유속을 3가지 영역(140, 350, 700 mL min⁻¹)으로 나누어서 각각의 실험을 진행하였다. 이와 같이 물을 통과한 TMA와 4종의 RSC 시료의 분석결과를 표 4에 제시하였다. 표 4를 보면, TMA는 저농도와 고농도 시료 모두에서 유속과 상관없이 검출한계 이하로 나타났다. 이는 TMA의 경우, 저농도와 고농도의 시료에서 100%에 근접하는 제거효율을 보인다고 할 수 있다. RSC의 경우, 저농도에서 성분별로 다음과 같은 제거효율(%)을 보였다: 49 ± 11.3 (H₂S), 15 ± 1.90 (CH₃SH), 15 ± 8.40 (DMS), 22 ± 2.82 (DMDS). 또한 고농도에서 제거효율(%)은 47 ± 3.66 (H₂S), 16 ± 2.09 (CH₃SH), 21 ± 2.33 (DMS), 26 ± 4.62 (DMDS)를 보였다. 이러한 결과에 의하면, 황화수소를 제외한

모든 성분들이 고농도에서 제거효율이 보다 큰 것으로 나타났다. 그러나 저농도에서의 제거효율과 고농도에서의 실질적인 제거효율의 차이를 통계적으로 확인하고자 t-test를 실시한 결과, 90% 신뢰구간에서 양자 간에 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다($P=0.34$).

본 연구의 결과에서 실측으로 확인한 제거효율이 이론적으로 예측 가능한 결과와 얼마나 차이가 나는가를 평가해 보았다. 이를 위해, 헨리의 법칙에 설정한 표준시료의 농도와 주입부피 등을 적용하여 이론적인 용해도와 제거율을 계산해보았다.

헨리의 법칙에서 제시하는 헨리상수(Henry's law constant, HLC)는 환경학적인 조건에서 물과 공기 간의 평형분배 계수로 표시할 수 있다(Altschuh *et al.*, 1999). 헨리상수는 온도와 같은 물리적 요인과 pH값에 따른 대상 성분의 농도 및 수화의 정도와 같은 화학적 요인의 관계에 따라 영향을 받는다(Staudinger and Roberts, 2001). 특히, 본 연구에서처럼 화학적 요인보다 단순히 온도와 같은 물리적 요인에 민감하게 영향을 받도록 설정한 조건에서는 아래와 같이 온도의 영향을 감안할 수 있도록 보정식을 사용하는 것이 가능하다.

$$k_H = k_H^{\ominus} \times \exp\left(\frac{-\Delta H_{soln}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\ominus}}\right)\right)$$

(k_H : Henry's law constant, T : temperature, R : gas constant, \ominus : standard condition, $-\Delta H_{soln}$: enthalpy of solution)

그림 2에는 실측에 기초한 각 성분의 제거효율과 헨리의 법칙에 의한 예측 제거효율을 동시에 제시하였다. 그 결과, TMA의 이론적인 제거율은 100%에 해당하는 결과를 예측할 수 있다. 반면, 모든 RSC 성분들의 경우에는 이론적인 제거율이 30% 이하로 예상 가능하다. 특히 H_2S 의 경우, 3% 대의 낮은 제거율을 기대할 수 있다. 이러한 이론적 결과로 실측에 기초한 결과를 대비하여 제거율을 산출하였다. 그 결과, TMA는 실제 제거율이 예상과 같이 100% 수준으로 나타났다. RSC 성분 중, H_2S 를 제외한 나머지 모든 성분들(CH_3SH , DMS , $DMDS$)은 대체적으로 이론적인 제거효율과 근접한 결과를 보였다. 이들 RSC 성분들의 제거효율이 이론적인 제거효율과 차이가

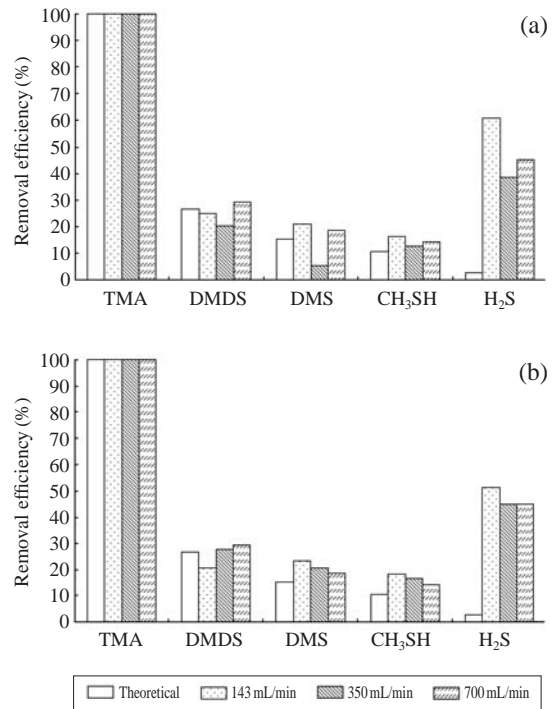


Fig. 2. Comparison of water sorptive removal efficiency of each compound between theoretical and observed values: standard gases of TMA and RSC prepared initially at two concentration levels of (a) 50 and (b) 200 ppb (Exp 1A).

있는지 검정하고자 t-test로 평가하였다. 그 결과, 고농도 시료에서 90% 신뢰수준에서 이론적인 값과 실측에 기초한 값에 차이가 없는 것으로 나타났다($P=0.56$). 반면, 저농도에서는 이러한 차이가 유의한 것으로 나타났다($P=0.96$). 앞서 예외적으로 차이가 크다고 언급한 H_2S 는 이론적으로 2.6%의 제거율을 보여야 하지만, 실측결과는 약 50%의 높은 제거율을 보이는 것으로 나타났다. 이는 H_2S 성분이 불안정한 화학적 특성과 함께 시료의 채취과정이나 실험시스템상에서 부수적인 흡착손실 등이 발생한 것으로 추정할 수 있다. 그러나 H_2S 를 제외한 나머지 5가지 성분들은 모두 헨리의 법칙으로 예상 가능한 결과에 근접한 경향을 보였다. 이를 감안하면, 본 연구의 방법이 악취가스 제거효율을 측정하는데 어느 정도 유용한 방법이란 것을 알 수 있다.

Table 5. The concentrations of TMA and RSC determined after passing 5 types of commercial absorbents through an impinger system (Exp 1B).

Order	Odor treatment product ID	Concentration (ppb) ^a				
		TMA	H ₂ S	CH ₃ SH	DMS	DMDS
1	ABS 1	<u>0.41</u> ^b	9.35	17.3	39.4	48.3
2	ABS 2	<u>0.41</u>	49.1	48.9	35.6	121
3	ABS 3	<u>0.41</u>	41.1	45.1	39.1	32.0
4	ABS 4	2.14	42.0	39.1	40.2	51.0
5	ABS 5	0.92	26.8	29.7	28.4	27.6

^aThe concentrations of working standard before odor treatment sorption (The initial concentration is fixed at 50 ppb.)

^bDL value which used toluene peak are given for underlined

3. 2 흡수제에 의한 악취 제거율 비교 (Exp 1B)

실험 1B단계에서는 흡수매체를 물 대신 상업적으로 판매 중인 악취가스 처리용 흡수제를 이용하여 조사하고자 하였다. 흡수제는 조제방식이 다른 5가지 종류의 제품을 이용하였다. 흡수제 자체가 점성이 강한 계면활성제를 사용하여 조제하였다는 점 때문에 과도한 bubble이 발생하였다. 이런 점을 감안하여, 이들 처리제의 비교분석은 현장적용 조건과 유사하게 원시료를 100배 희석한 조건에서 실험을 진행하였다. 1B 단계의 실험은 50ppb 농도대의 TMA와 RSC 4종을 혼합한 표준시료를 이용하였다. 이 혼합표준시료를 5가지 종류의 흡수제에 각각 통과시켜 분석한 결과를 표 5에 제시하였다. 그 결과, TMA는 ABS 1, 2, 3에서 모두 용해되면서 순수한 물을 이용한 실험과 유사하게 모두 검출한계 이하 값으로 나타났다. H₂S와 CH₃SH의 제거효율은 ABS 1에서 81.3과 65.3%으로, 가장 많이 제거되는 것을 확인하였다. 반면, ABS 2의 결과에서는 H₂S와 CH₃SH의 제거효율이 1.81과 2.25%로 거의 제거되지 않았다. DMS와 DMDS의 경우, ABS 5에서 43.2와 44.8%로 가장 높은 제거효율을 보였다. 그러나 DMDS의 경우, ABS 2와 ABS 4에서 121과 51ppb로 나타나 흡수전의 작업용 표준시료보다 고농도를 확인하였다. 이러한 결과는 임핀저 통과후의 시료를 받은 Tedlar bag의 오염 또는 흡수제에서 DMDS가 발생한 것으로 추측할 수 있다. 그러나, 보다 명확한 제거율을 산출하기 위해서는 추가적인 실험이 필요할 것으로 사료된다.

각각의 흡수제에 의한 제거율의 비교를 위해, 각 흡수제 별 결과를 그림 3에 성분별로 제시하였다. 그 결과, TMA는 모든 흡수제에서 100%에 가까운 제거율을 보여주었다. H₂S의 경우, ABS 1 > ABS 5 > ABS

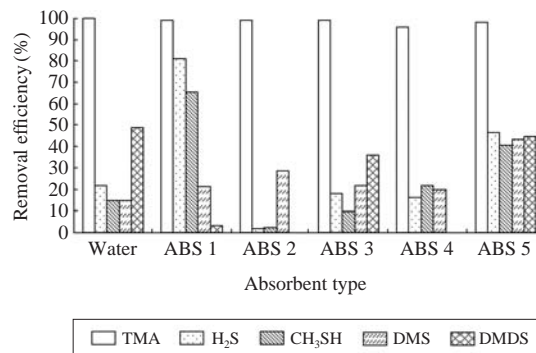


Fig. 3. Comparison of water sorption removal efficiency of TMA and RSC after passing through 5 types of commercial odor treatment solutions contained in an impinger system (Exp 1B).

3 > ABS 4 > ABS 2 순으로 제거율이 높게 나타났다. CH₃SH도 ABS 1에서 65%만큼 제거되는 결과를 보였으나, ABS 2에서는 2.3%라는 미미한 제거효율을 보였다. DMS의 경우, 5가지 흡수제 모두에서 약 20 ~ 30%의 제거율을 보였다. DMDS도 ABS 3과 5에서는 약 40%의 제거율을 보였으나, 나머지 흡수제에서는 거의 미약한 수준으로 나타났다. RSC 4가지 성분 전체적인 평균 제거율은 ABS 5(43.7±2.48) > ABS 1(42.8±36.5) > ABS 3(21.4±11) > ABS 4(14.4±9.88) > ABS 2(8.2±13.7)% 순으로 제거율을 보였다. 이러한 결과는 Exp 1에서 증류수에 의한 RSC의 평균제거율이 27.5±13.5%임을 감안하면, ABS 5와 ABS 1와 같은 흡수제가 증류수보다 RSC 성분에 대해 높은 제거율을 보인다고 할 수 있다. 결론적으로 상업적 흡수제들도 제품에 따라 다양한 성능을 보이는 것으로 나타났다.

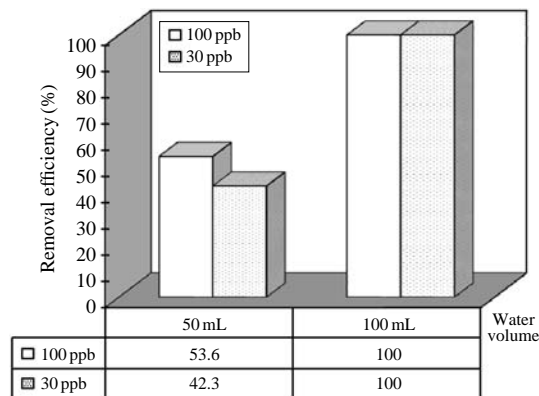


Fig. 4. Removal efficiency of TMA by the application of water spray system (Exp 2).

3.3 물 분사방식의 적용을 통한 악취 제거율 비교 (Exp 2)

앞서 용액을 담은 임핀저에 악취가스를 통과시키는 방법(Exp 1)에 이어, Exp 2에서는 악취가스를 간이 흡수탑 내에 공급하는 조건에서 동시에 물을 분사하는 방식으로 제거율을 평가하였다. 이를 위해, 간이흡수탑에 조제한 악취가스를 통과시키면서, 물의 분사에 따른 제거효율을 평가하고자 하였다. Exp 2에서는 물과 시료의 접촉이 제한적이란 점을 감안하여, 용해도가 가장 높은 TMA 단일성분만을 이용하여 실험을 진행하였다. 이를 위해, 30과 100 ppb 농도대의 TMA 표준시료를 각각 100 L Tedlar bag에 50 L 만큼 조제하였다. 그런데 TMA 성분은 강한 흡착성으로 인하여, 간이흡수탑을 통과하는 동안 TMA의 손실이 발생할 가능성도 있다. 따라서 간이흡수탑에서 물을 분사하기 전에 단순히 TMA 시료만을 통과시켜주는 방식으로 blank 시료를 평가하는 것이 중요하다. 이렇게 확보한 시료를 통과시킨 후의 농도를 산출하고, 이를 토대로 악취제거율을 비교하고자 하였다. 물의 분사 없이 단순히 TMA 작업용 표준시료만을 통과시키고, 이를 분석한 결과, 30과 100 ppb 두가지 농도의 시료에서 각각 16.4와 23.8% 손실이 일어났다. 물의 분사에 의한 TMA 제거율을 확인하기 위해, TMA 작업용 표준시료를 10 L 통과시키는 동안, 간이흡수탑 내부의 분사구에서 각각 50, 100 mL의 물을 분사시켜 주었다. 그 결과, 50 mL 물을 분사시켜주는 동안 TMA의 제거효율이 약 50%대(저농도대 42.3%, 고

농도대 53.6%)로 나타났다(그림 4). 반면, 100 mL 물을 분사시켜주는 동안은 저농도와 고농도의 TMA가 모두 100%에 근사하는 제거효율을 보였다. 이때, 시료채취시간과 물의 분사시간은 10분으로 동일하게 유지해 주었다(물의 분사속도는 $5 \sim 10 \text{ mL min}^{-1}$). 이는 TMA를 제거하는데 있어서 물의 분사속도와 양이 모두 중요한 요소로 작용할 가능성을 시사한다. 결과적으로, TMA를 물층(water layer)과 접촉하면서 통과하는 방식에 비해 단순히 에어로졸과 같이 분사하는 방식도 어느 정도 높은 제거효율을 기대할 수 있는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 대표적인 악취성분으로 알려진 TMA와 4가지 RSC 성분들에 대하여, 물을 흡수매체로 이용하면서 제거효율을 평가하고자 하였다. 이를 위해, 악취가스를 물에 직접 통과시키는 방법과 물을 분사시키는 방법으로 구분하여 실험을 진행하였다. TMA와 RSC 시료를 물에 직접 통과시켜서 악취제거효율을 확인하고자, 50과 200 ppb 농도대의 작업용 표준시료를 각각 조제하여 평가를 실시하였다(Exp 1A). TMA는 저농도와 고농도 시료의 유속과 상관없이 모두 제거되는 것(검출한계 이하)으로 나타났다. 이는 헨리의 법칙으로 예상가능한 TMA의 용해특성과 잘 일치한다고 할 수 있다. RSC 성분의 경우, CH_3SH , DMS, DMDS 성분은 대체적으로 이론적인 제거효율과 유사한 결과를 보였다. 그러나 H_2S 는 여타 성분들과 다르게 실험결과가 이론적인 제거율보다 크게 나타났다(H_2S 성분의 경우, 시료의 채취단계에서 별도의 흡착손실 등이 발생한 것으로 사료된다). 흡수법에 의한 악취제거율을 평가하기 위하여, 상업용 흡수제를 이용하여 TMA와 RSC의 제거율을 추가로 평가하였다(Exp 1B). 그 결과, TMA는 5가지 종류의 흡수제 모두에서 95% 이상의 높은 제거율을 보였다. 반면, RSC 성분들의 경우, 2가지 제품이 상대적으로 우수한 성능을 보였다(이러한 결과는 성분에 따라 다르지만, 모든 악취제거용 흡수제가 물보다 제거효율이 높다고 할 수 없음을 의미한다). 악취가스의 제거효율을 다양한 관점에서 평가하기 위하여, TMA와 같은 악취가스가 간이흡수탑을 통과하는 동안 분사

한 물에 의한 제거효율을 평가하였다(Exp 2). 그 결과, 50 mL만큼의 물을 분사할 경우, 약 50%만큼 TMA가 제거되는 반면, 100 mL 만큼의 물에서는 저농도와 고농도의 TMA는 모두 100%의 제거효율을 보였다. 이러한 결과는, TMA를 제거하는 데 있어서 물의 분사속도, 분사방식, 물의 양과 같은 변수가 중요한 요소로 작용한다는 것을 시사한다.

본 연구의 결과를 감안하면, 물을 매체로 한 흡수 처리 방식이 특정 악취가스의 제거에 유용하게 활용 가능하다는 사실을 확인하여준다. 물과 악취가스간에 충분한 접촉이 이루어질 경우, 헨리의 법칙에 따라 악취가스의 제거량을 이론적으로 추정하는 것이 가능하다. 또한 악취가스 성분들의 개별적인 특성 차이에 따라 흡수법에 대한 제거효율이 각각 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 따라서 단순히 흡수법만으로 완전히 제거하기 어려운 성분들에 대해서는 다른 처리방식을 연계하므로, 보다 높은 제거효율을 도출할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 악취가스의 제거를 목적으로 흡수제를 개발할 경우, 성분별 특성을 감안하는 방식으로 제거효율을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행한 연구임 (KRF-2006-341-C00026).

참 고 문 헌

Ahn, J.-W., K.-H. Kim, and M.C. Jeong (2008) Measurements of major odorant species in an urban area of Seoul City, Korean Society of Odor Research and Engineering, 7(1), 1-15. (in Korean with English abstract)

Alix, S., E. Philippe, A. Bessadok, L. Lebrun, C. Morvan, and S. Marais (2009) Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres, *Bioresource Technol.*, Article in press.

Altschuh, J., R. Brüggemann, H. Santl, G. Eichinger, and O.G. Piring (1999) Henry's law constants for a diverse set of organic chemicals: Experimental determination and comparison of estimation methods, *Chemosphere*, 39(11), 1871-1887.

An, H.-S., S.-S. Park, K.-H. Kim, and Y.-H. Kim (2007) A Study on optimization of spray type flue gas desulfurization (FGD) system, *Journal of Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 29-35. (in Korean with English abstract)

Choi, Y.-J., E.-C. Jeon, and K.-H. Kim (2005) The emission characteristics of reduced sulfur compounds in the Ban Wall Industrial Complex, *Korea Society for Atmospheric Environment*, 21(5), 515-524. (in Korean with English abstract)

Chung, Y.-C., Y.-Y. Lin, and C.-P. Tseng (2005) Removal of high concentration of NH₃ and coexistent H₂S by biological activated carbon (BAC) biotrickling filter, *Bioresource Technol.*, 96, 1812-1820.

Couvert, A., C. Sanchez, A. Laplanche, and C. Renner (2008) Scrubbing intensification for sulphur and ammonia compounds removal, *Chemosphere*, 70, 1510-1517.

Hirano, T., H. Kurosawa, K. Nakamura, and Y. Amano (1996) Simultaneous removal of hydrogen and trimethylamine by a bacterial deodorant, *J. Ferment. Bioeng.*, 81(4), 337-342.

Kim, K.-H., S.-H. Hyun, and M.-S. Im (2006) Measurements of Trimethylamine (TMA) in air by Tedlar bag sampling and SPME analysis, *Korean Analytical and Science*, 19(1), 96-102. (in Korean with English abstract)

Kim, K.-H. and D.H. Kim (2009) A combination of Tedlar bag sampling and solid-phase microextraction for the analysis of trimethylamine in air: Relationship between concentration level and sample size, *Microchem. J.*, 91, 16-20.

Korean Ministry of Environment (KMOE) (2008) Malodor Prevention law of Korea Ministry of Environment.

Malhautier, L., C. Gracian, J.-C. Roux, J.-L. Fanlo, and P.L. Cloirec (2003) Biological treatment process of air loaded with an ammonia and hydrogen sulfide mixture, *Chemosphere*, 50, 145-153.

Nagata, Y. (2003) Odor intensity and odor threshold value, *Journal of Japan Air Cleaning Association*, 41(2), 17-25.

Pandey, R.A., S.N. Mudliar, and S. Borgaokar (2009) Treatment of waste gas containing diethyldisulphide in a bench scale biofilter, *Bioresource Technol.*, 100, 131-135.

Pandey, S.K. and K.-H. Kim (2009) Comparison of different calibration approaches in the application of thermal desorption technique: A test on gaseous reduced sulfur compounds, *Microchem. J.*, 91, 40-46.

Staudinger, J. and P.V. Roberts (2001) A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solution, *Chemosphere*, 44, 561-576.

Ying, D., W. Weixiang, H. Zhiying, and C. Yingxu (2009)

Correlation of reactor performance and bacterial community composition during the removal of trimethylamine in three-stage biofilters, *Biochem. Eng. J.*, 38, 248-258.