

목초액을 이용한 쓰레기 매립지 침출수의 악취 제거에 관한 연구

허 광 선 · 정 의 덕 · 백 우 현^{**}

경남정보대학 공업화학과 · *기초과학지원연구소 부산분소 · **경상대학교 화학과
(1999년 3월 18일 접수)

A Study on Odor Removal of Landfill Site Leachate by Pyrolygenous Liquid

Kwang-Sun Huh, Euh-Duck Jeong*, and U-Hyon Paek**

Dept. of Industrial Chemistry, Kyungnam College Of Information & Technology, Pusan, 617-701, Korea

*Pusan Branch, Korea Basic Science Institute, Pusan, 609-735, Korea

**Dept. of Chemistry, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea

(Manuscript received 8 March, 1999)

The odor removal of landfill site leachate was carried out using pyrolygenous liquid. The constituent elements of pyrolygenous liquid and leachate were also analysed, employing Atomic Absorption Spectroscopy(AAS). Before order removal, the heavy metal ions such as Pb, Zn, Cu, Mn, Fe and Ni, in pyrolygenous liquid were detected with ultra trace level. However, in this liquid, other metal ions such as As, Hg and Cd were not observed.

The optimum condition for removing odor from the leachate was observed in 15 times dilution of pyrolygenous liquid. Also, the degree of outlet odor was 1. Furthermore, the concentration of odor constituent compounds, e.g. H₂S, NH₃, NH₂ and CO₂ in the leachate was remarkably reduced. Finally, water quality of the leachate was improved,

Key words : pyrolygenous liquid, leachate, odor removal

1. 서 론

최근 경제성장과 인구의 도시집중, 각종 제품의 수명 단축화 경향으로 폐기물 발생량은 급격하게 늘어나고 있다. 이를 폐기물들은 대부분 매립 처분되는데 쓰레기 매립장에서 발생하는 침출수에는 유해 중금속, 유기화합물, 많은 양의 질소, 난분해성 물질을 함유하고 있어 수질오염, 토양오염뿐만 아니라 침출수에서 발생하는 악취로 인한 매립장 주변의 민원은 심각한 실정이다. 악취는 구토와 알레르기, 식욕감퇴 등을 가져오고 사람의 신경을 자극하여 정서에 악영향을 미치며 오래 지속될 경우 질병을 초래할 수도 있다. 생활주변에서 발생하는 악취는 주로 유기체의 부패로 인한 냄새에서 비롯된다. 가정에서는 화장실, 욕실, 냉장고, 싱크대 주변 및 하수관 등이며, 공장내 작업장이나 축사, 자동차 배기ガ스, 쓰레기 중간 집하장, 폐수가 흐르는 하천, 수산시장, 도축장, 매립장의 침출수 등도 주요 악취원으로 분류된다.^{1,2)} 최근에는 국내의 폐수 배출업소 중 대부분이 악취 발생업체로 지정되어 환경관련 민원 중 소음 다음으로 악취의 비중이 크다. 악취를 유발하는 물질이 다양하고 복잡하기 때문에 악취제거가 쉽지 않고 측정 방법도 쉽지 않다.³⁾

지금까지의 악취 측정 방법은 크게 나누어 관능법인 후각을 이용하는 방법, gastec을 이용하는 간이 측정법 및 기기 분석법 등이 사용되고 있다.⁴⁻⁸⁾

악취 제거제를 원리 및 작용에 따라 분류하면 다음과 같다. 첫째, 감각적 탈취는 은폐작용(방향족성 탈취제, 조합향료, 천연산물)과 중화 작용(천연 식물류 오일) 원리를 이용한다. 둘째, 화학적 탈취는 탈황 작용(황산제2철) 화학적 반응 작용(산제, 알카리제, 산화제) 원리를 이용한다. 셋째, 물리화학적 탈취는 약제 첨가 흡착 작용(탈취용 주지, 활성탄의 산 알카리제 표면처리) 원리를 이용한다. 넷째, 물리적 흡착 탈취는 흡착 작용(활성탄, 실리카겔, 제올라이트, 금속염 함침)과 흡수 작용(계면활성제)을 이용한다. 다섯째, 생물적 탈취는 효소 작용(소화 효소 및 균류), 살균 작용(양성 활성제, 에틸렌 글리콜류) 등으로 분류할 수 있다.⁹⁾ 지금까지 개발된 천연 악취 제거제로는 과일류, 솔잎 및 식물류를 이용한 천연 추출물이 대부분이다. 이는 인체에 무해하고 2차 오염물의 유발이 없기 때문에 활발히 연구되고 있다. 천연 추출물중의 하나인 목초액은 목재가 열분해하면서 탄화하는 과정에서 고체(목탄)와 기체(탄화가스)가 생성되며

열분해 하여 생성된 기체를 냉각 장치에 의해 추출하여 임어진 액체를 6개월간의 정치·숙성 및 분리·정제하여 얻어진 적갈색 계통의 액체를 말한다. 목초액은 pH 2~3으로 80~90%는 수분이고 나머지는 유기화합물로서 유기산류, 알코올류, 및 페놀류 등으로 구성되어져 있다고 알려져 있다. 이러한 성분을 이용하여 식품용, 농업용 및 산업용으로 활용되어지고 있다.^{10,11)} 또한 목초액 중에 함유되어 있는 방향성 화합물들은 탈취제(deodorant), 향료(perfume) 및 소독제(disinfectant)의 원료로 사용되기도 한다. 그러나 목초액을 이용한 악취제거에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에는 쓰레기 매립장 침출수에서 발생하는 악취 제거에 대한 현장 적용 실험에 활용하고자 침출수를 분석하고, 천연 목초액과 시중에서 판매되고 있는 두 가지 악취제거제와의 악취 제거율을 취기도 및 gastec을 이용하여 황화수소, 암모니아, 아민류, 이산화탄소에 대해 비교 고찰하였다.^{6,12)}

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 실험에 사용한 목초액은 국내산 시판 목초액을 추가로 정제 없이 사용하였고, 시판 악취 제거제 2종류(A, B)를 구입 사용하였으며, 실제 실험에는 탈 이온화된 증류수에 회석하여 사용하였다. 침출수는 부산 인근 쓰레기 매립장에서 1998년 8월 10일에 매립장 침출수 유출구에서 채취하였으며, 시료는 20L 용기에 담아 밀봉하여 운반하고 4°C로 유지되는 냉장고에 보관하며 실험에 사용하였다.

2.2. 분석 방법

본 연구에서 사용한 침출수 원수, 목초액 및 시판 악취제제 사용하여 처리한 처리수의 수질 분석에 있어서 COD_{Mn}, BOD₅, SS, TS, VS, FS 분석은 공해공정시험법을 적용하고, COD_{Cr}, 색도, 알카리도, 염소 이온 농도는 표준법으로 분석하였다. 탁도와 색도는 일본제 TC-205를 사용하였으며, pH, DO 및 수온은 현장에서 직접 측정하였다. 취기도는 침출수 원액에 악취 제거제를 일정 비율로 회석하여 균등하게 혼합한 후 15명이 5단계 방법에 의해 관능 취기도를 측정하였다. 황화수소, 암모니아, 아민류, 이산화탄소는 gastec을 사용한 간이 측정법으로 측정하였다. 목초액 중에 함유된 중금속 농도는 원자흡광분광광도계(AA ; Thermo Jarrell Ash AA Scan 1 and Smith-Hieftje 4000)를 사용하였고, 목초액의 구조 및 성분 동정은 적외선 분광광도계(FT-IR ; Bruker IFS 66)를 사용하였으며 기초과학지원연구소 부산분소에서 측정하였다. FT-IR 측정은 KBr Pellet 위에 목초액을 도포한 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 목초액의 분석

목초액은 적갈색 계통의 pH 3~4 정도의 산성 액체로 수분을 제외하면 20~30여종의 유기화합물로서, 셀룰로오스 및 세미 셀룰로오스가 초산 및 유기산으로, 리그린

성분이 알코올, 페놀, 에스테르 등으로 변하여 유기산류, 알코올류, 페놀류, 중성 및 염기성 성분 등으로 구성되어져 있다고 알려져 있다.⁷⁾

본 연구에 사용된 국산 목초액의 FT-IR 측정 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 3439cm⁻¹에 퓨란, 카르복실 산, 페놀류 및 알코올의 NH, OH 등의 존재를 확인할 수 있다. 1715cm⁻¹에는 알데하이드, 케톤 및 카르복실 산의 C=O 기를 볼 수 있으며, 1641cm⁻¹에 페놀류에 의한 방향족 C=C기를 확인할 수 있다. 1391cm⁻¹에 메틸기에 의한 피크가 나타나고, 1277cm⁻¹에 카르복실 산, 페놀 및 퓨란류에 의한 C-O피크를 확인할 수 있다.

목초액 중에 함유된 중금속이온의 농도를 ICP로 분석한 결과는 Table 1과 같다. 목초액 중에 중금속이 일정 농도 이상 함유되어 있을 경우 인체에 유해할 뿐만 아니라 악취 제거제로 사용할 경우 2차 환경 오염 문제를 발생시킬 우려가 있다. Table 1에서 보면 본 실험에 사용한 목초액에는 Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Ni 이온은 미량으로 존재하고, As, Hg 및 Cd 같은 독성 유해 중금속은 검출되지 않아 목초액으로 인한 2차 중금속 오염 문제는 고려하지 않아도 되는 것으로 사료된다.

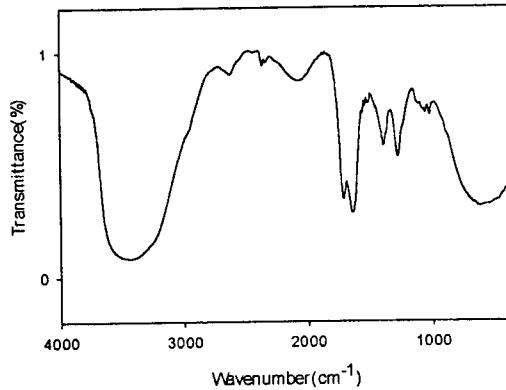


Fig. 1. FT-IR spectrum of the pyrolyzed liquid.

Table 1. Analytical results of heavy metal ions in the pyrolyzed liquid(ppm)

Pb	Zn	As	Hg	Cd	Cu	Mn	Fe	Ni
0.030	0.704	N.D	N.D	N.D	0.168	1.884	0.424	0.062

3.2. 침출수 원수의 분석

본 실험에 사용된 침출수 원수의 수질을 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. TS 농도가 5.47%인 침출수 원수 중 SS는 780mg/l로 조사되어 98% 이상이 용존성 물질로 구성되어 있음을 알 수 있다. TS 중 98%가 VS로 그리고 2%가 FS로 조사되어 TS 중 대부분의 물질이 유기 물질로 구성되어져 있는 것으로 조사되었다. 평균농도를 한 COD_{Mn}/COD_{Cr}의 비가 0.185로 조사되어 K₂Cr₂O₇에 의해서는 산화될 수 있지만 KMnO₄에 의해서는 산화되지 않는 물질을 다량 함유하고 있는 것으로 조사되었다. 또한 침출수 원수의 수질을 분석한 결과 BOD₅/COD_{Cr}는

0.11로 낮게 나타나 생물학적 난 분해성 물질을 다양 함유하고 있는 것으로 나타났다.

Table 2. Analysis results of water quality of the leachate(mg/l)

Temp. (°C)	pH	DO	COD _{Mn}	COD _{Cr}	BOD ₅	Color (deg.)	Turbidity (deg.)	Alkalinity Cl ⁻ (%)	SS (%)	TS (%)	VS (%)	FS (%)
26.1	7.71	0.2	504	2710	942	7465	550	1970	1290.7	780	547	1.96

침출수 원수의 취기도와 악취를 분석한 결과 취기도는 4로서 심한 악취를 나타낸을 알 수 있으며, 암모니아 10ppm, 아민류 40ppm, 황화수소 60ppm 이상, 이산화탄소 40,000ppm으로서 매립장 주변은 악취로 인한 공해가 심각함을 알 수 있다.

3.3. 악취제 희석 비율에 따른 취기도

침출수와 악취제거제의 적합 비율을 확인하기 위하여 천연 목초액과 시판 A시료를 희석 비율에 따라 취기도를 측정하여 Table 3과 4에 나타내었다. Table 3에서 천연 목초액을 10배 희석까지는 침출수의 취기가 아닌 목초액 취기가 나타나며 희석 비율이 15배인 경우는 무취로 20배 이상인 경우는 침출수의 취기가 나타남을 알 수 있다. Table 4의 시료 A의 경우 10배일 경우 취기도가 4에서 2로 줄어들었으나 20배 이상 희석할 경우 침출수의 악취가 그대로 존재함을 알 수 있다. 따라서 시료 A의 최적 희석 비율은 10배이고 취기도는 2, 천연 목초액의 최적 희석 비율은 15배로서 취기도는 1로서 목초액이 시판 악취제거제 A보다 악취 제거 특성이 우수함을 알 수 있다.

Table 3. Change of odor properties as a function of the dilution ratio of the pyrolygenous liquid

Original leachate	Pyrolygenous liquid	3×	5×	10×	15×	20×
Odor deg. leachate	4 drug	4 drug	4 drug	3 drug	1 -	2 leachate
Odor properties						

Table 4. Change of odor properties as a function of the dilution ratio of the sample A

Original leachate	Sample A	10×	20×	30×	40×	50%
Odor deg. leachate	4 drug	2 -	2 leachate	3 leachate	4 leachate	4 leachate
Odor properties						

Table 5에는 시판 악취 제거제 A, B 및 천연 목초액을 10배, 20배로 희석한 후 투입량을 5ml에서 25ml까지 변화시키면서 취기도를 측정하여 나타내었다. 시료 A와 B의 경우 10배 희석하고 10ml를 투입했을 때 취기도는 2

로 가장 우수한 특성을 나타내었다. 천연 목초액의 경우 10배 희석하여 10ml를 투입하는 경우는 시료 A 및 B와 동일하였으나, 15배 희석하여 10ml를 투입하였을 경우 취기도가 1로서 시판 악취제거제 A 및 B보다 우수한 특성을 나타내었다.

Table 5. Change of odor properties as a function of the dilution ratio and additive amount of the odor removal agents(A, B) and the liquid pyrolygenous

	Dilution ratio	5	10	15	20	25
odor removal agent A	10×	Odor deg. Odor properties	3 leachate	2 -	2 drug	3 drug
	20×	Odor deg. Odor properties	4 leachate	3 leachate	2 leachate	2 drug
odor removal agent B	10×	Odor deg. Odor properties	3 leachate	2 -	2 drug	3 drug
	20×	Odor deg. Odor properties	4 leachate	3 leachate	2 leachate	2 drug
Pyrolygenous liquid	10×	Odor deg. Odor properties	2 leachate	2 -	2 drug	2 drug
	15×	Odor deg. Odor properties	2 leachate	1 -	2 drug	2 drug
	20×	Odor deg. Odor properties	3 leachate	2 -	2 drug	3 drug

3.4. 악취제거제의 희석 비율에 따른 악취 제거

쓰레기 침출수의 악취 중에는 황화수소(H₂S), 암모니아(NH₃), 아민류(NH₂), 이산화탄소(CO₂) 등이 있는데 현재 사용중인 시판 악취제거제 A, B 그리고 천연 목초액을 비교하여 Table 6에 나타내었다. 시판 악취제 A와 B를 10배 및 20배로 희석하였으며, 천연 목초액은 15배 및 20배로 희석하였다. Table 6에서 침출수만의 악취와 비교 결과에서 천연 목초액을 사용할 경우 15배와 20배로 희석하여 사용할 경우, 황화수소 60ppm 이상에서 30ppm 및 25ppm, 암모니아는 10ppm에서 2ppm으로, 아민류는 40ppm에서 8ppm 및 7ppm, 이산화탄소 4000ppm에서 500ppm으로 감소하여 악취 제거에 상당히 효과가 있었다. 또한 시판 악취 제거제에 비해 천연 목초액의 희석 비율이 높아 더 경제성이 있음을 알 수 있다. 이와 같이 악취 성분의 제거는 이미 알려져 있는 식물 정유에 의한 소취 메카니즘 등으로 설명이 될 수 있다. 작용기 H₂S의 경우 알데하이드 성분(-CH=CHCHO)에 의해 CH=CHCOSH₃로 반응하며, NH₃의 경우는 방향족성 화합물의 C-H 결합이 C-NH₃로 치환되는 반응이 일어나 악취를 줄일 수 있게 된다고 알려져 있다. 목초액의 경우 포함되어 있는 초산 및 알데하이드 등에 의한 중화 반응과 폐놀 및 크레졸 등에 의한 가리움 작용에 의한 것으로 판단된다.

Table 6. Effect of odor removal as a function of the dilution ratio of the odor removal agents(A, B) and the liquid pyrolytic

Leachate	odor removal agent A		odor removal liquid pyrolytic			
			10×	20×	10×	20×
			10×	20×	15×	20×
H ₂ S	>60	30	20	30	25	30
NH ₃	10	2	2	2	2	2
NH ₂	40	10	8	10	8	7
CO ₂	40,000	500	900	1,500	1,500	500

3.5. 목초액의 침출수 수질에 대한 영향

침출수에 악취 제거제를 사용했을 경우에 수질에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 시판 악취제거제 A 및 B 그리고 천연 목초액을 회석하여 실험한 결과를 Table 7에 나타내었다. Table 7에서처럼 시판 악취제거제 A를 10배 회석했을 경우 COD_{Mn} 512mg/l, COD_{Cr} 2,540mg/l, BOD₅ 858mg/l, 색도 724.5도, 탁도 524도, 알카리도 1,980mg/l, Cl⁻ 1,325.5mg/l, SS 1,280mg/l, TS 6.42%, VS 2.59%, FS 3.83%이였다. 시판 악취제거제 B를 10배 회석 했을 경우 COD_{Mn} 574mg/l, COD_{Cr} 2,680mg/l, BOD₅ 726mg/l, 색도 680도, 탁도 628도, 알카리도 2,180mg/l, Cl⁻ 1,360.4mg/l, SS 1,500mg/l, TS 6.05%, VS 2.32%, FS 3.73%이였다. 천연 목초액을 사용한 경우 COD_{Mn} 474mg/l, COD_{Cr} 2,520mg/l, BOD₅ 1,098mg/l, 색도 825도, 탁도 500도, 알카리도 2,140mg/l, Cl⁻ 1,325.5mg/l, SS 1,020mg/l, TS 5.34%, VS 1.79%, FS 3.55%로 나타나 기존 악취 제거제와 비교해 볼 때 수질에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

Table 7. Analysis of water quality of the leachate by use of the odor removal agent(A, B) and liquid pyrolytic(mg/l)

Leachate	odor removal agent A		odor removal agent B		Pyrolytic liquid	
	10×	20×	10×	20×	15×	20×
Temp.(℃)	26.1	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2
pH	7.71	7.69	7.70	7.66	7.67	7.68
DO	0.2	0.07	0.09	0.08	0.08	0.08
COD _{Mn}	504	512	512	574	518	474
COD _{Cr}	2,710	2,540	2,500	2,680	2,230	2,520
BOD ₅	942	858	888	726	730	1,068
Color(deg.)	746.5	724.5	650	680	690.5	825
Turbidity(deg.)	520	524	528	628	504	614
Alkalinity	1,970	1,980	1,900	2,180	2,140	2,160
Cl ⁻	1,290.7	1,325.5	1,273.3	1,360.4	1,380.1	1,325.5
SS	780	1,280	1,080	1,500	1,140	1,020
TS(%)	5.47	6.42	6.13	6.05	6.25	5.34
VS(%)	1.96	2.59	2.53	2.32	2.45	1.79
FS(%)	3.51	3.83	2.36	3.73	3.0	3.55

4. 결론

목초액을 이용하여 쓰레기 매립장의 침출수에서 발생하는 악취를 대상으로 현장 적용실험을 통한 악취 제거율, 2차 환경 유발 가능성 등에 대해 고찰한 연구 결과

는 다음과 같다.

첫째, 목초액에 포함되어 있는 페놀류, 크레졸류, 퓨란류 및 산류 등이 중화, 가리움 및 살균 효과도 있어 악취 제거제로의 활용이 가능하다. 목초액을 15배와 20배로 회석하여 사용할 경우 침출수의 황화수소 60ppm 이상에서 30ppm 및 25ppm, 암모니아는 10ppm에서 2ppm, 아민류는 40ppm에서 8ppm 및 7ppm, 이산화탄소 4000ppm에서 500ppm으로 감소하여 악취 제거에 상당히 효과가 있음을 확인하였다. 둘째, 목초액에 함유된 중금속 이온은 Pb, Zn, Cu, Mn, Fe 및 Ni 이온은 미량으로 존재하고 As, Hg 및 Cd 같은 독성 유해 중금속은 검출되지 않았다. 따라서 이를 악취제로 사용할 경우 2차 환경 오염을 유발하지 않는 것으로 추정할 수 있다. 셋째, 목초액을 악취 제거제로 사용할 경우 취기도와 악취 제거율이 높았다. 최적 회석 비율은 15배이며 취기도는 1이었다. 목초액을 사용한 후 침출수의 수질은 COD_{Mn} 474mg/l, COD_{Cr} 2520mg/l, BOD₅ 1098mg/l, 색도 825도, 탁도 500도, 알카리도 2140mg/l, Cl⁻ 1325.5mg/l, SS 1020mg/l, TS 5.34%, VS 1.79%, FS 3.55%이었다. 또한 목초액을 악취 제거제로 이용할 경우 사용량을 줄일 수 있고 경제성이 있어 침출수 처리도 상당히 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

- Barth, C. L., F. L. Elliott, and S. W. Meloin, 1984, Using odor control technology to support animal agriculture, Trans ASAE, 27, 859~864.
- Zhang, R., T. Yammoto, and D. S. Bundy, Control of ammonia and odors in animal houses by a ferroelectric plasma reaction, 1996, IEEE Trans. Industry Appli., 32, 113~117.
- 박상진, 1993, 환경악취의 제거 방법 및 금후의 동향, 첨단환경기술, 11, 15~25.
- 동화기술편집부, 1991, 공해공정 실험법(수질편), 156.
- 大氣汚染研究全國協議會, 1962, 大氣汚染の測定,
- 동화기술, 1997, 악취의 성분분석, 91~119.
- 日本環境衛生 center, 1982, 悪臭物質の測定に関する研究報告書.
- Tokuohara, M., A. Kido, K. Yasuda and K. Kido, 1997, Simutaneous determination of aldehyde and organic solvents in the air by adsorption followed by the automatic methode combined with GC/MS, 46, 367~374.
- 重田芳廣, 1984, 消臭效果の測定法, フレグランス ジャーナル 臨時増刊, 5, 444~452.
- 조성택, 1998, 목질 탄화물의 규격화 및 자료 개발, 목질 탄화물의 농업 및 환경적 이용에 관한 국제 심포지움, 151~176.
- 김종식, 최종호, 1998, 생물학적 난분해성 물질을 함유한 매립장 침출수의 용접 및 오존 처리에 관한 연구, J. Korean Ind. Eng. Chem., 9(2), 330~335.
- 박상진, 1992, 한국의 하수 처리장 및 놀처리장의 악취 특성, 취기의 연구, 23, 9~15.
- 예원인쇄사, 1994, 동양목초액“유기농법으로 21세기를 연다”, 25~28.