

## 오존(O<sub>3</sub>)을 이용한 악취물질 처리시설의 적용사례 연구

김 석 택  
(주)고합 울산공장

### A Study on Installation of Treatment Equipment of Malodorous Substances using the O<sub>3</sub>

Seuk-Taek Kim  
KOHAP Ltd, Co. Ulsan factory

#### Abstract

The technology of malodorous substances treatment was classified physical separation and chemical destruction. This study was carried out to investigate the characteristics of malodorous substances treatment with the change of operating conditions from the ozone generator. The major results of this study were as follows : Removal efficiency by additive ozone rate was measured NH<sub>3</sub>: 95%(ozone additive rate: 2), H<sub>2</sub>S: 97%(ozone additive rate: 4), CH<sub>3</sub>SH: 96%(ozone additive rate: 3), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 97%(ozone additive rate: 5), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N: 95%(ozone additive rate: 1), CH<sub>3</sub>CHO: 95%(ozone additive rate: 2), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHCH<sub>2</sub>: 95% (ozone additive rate: 2).

Key words : Malodorous substance, Ozone generator, Ozone additive rate, Removal efficiency

#### I. 서 론

최근 악취물질에 대한 경각심이 고조되면서 배출원에 대한 규제와 처리기술에 관한 관심이 높아졌다. 특히 대규모 석유화학 공단이 위치하고있는 울산과 전남 여천지역의 석유화학 공단에서 상대적으로 취급 물질이 많고 매년 정기 또는 비정기적으로 제조공정 및 원료 저장시설을 정비보수 작업하는 관계 등으로 악취 및 휘발성 유기화합물질이 많이 발생되고 있는 것이 현실이다. 악취물질을 처리하기 위한 기술들은 오존 산화법, 이온 교환법, 액체세정법, 흡착 회수방식(Carbon filter), 축열 연소산

화방식(RTO), 촉매연소산화방식(RCO), 소각 처리방식 등이 개발되어 있으나,<sup>1,2)</sup> 본 연구에서는 석유화학 제품 제조공장의 주 생산공정 원료 저장시설 및 폐수처리장에서 발생될 수 있는 악취물질의 제어에 강력한 산화력을 가진 오존(O<sub>3</sub>)을 이용하여 산화처리 함으로서 각 유발물질별 탈취효율을 제고하고자 하였다. 또한 적용 가능한 사업장으로는 대체적으로 악취가 많이 발생하는 석유화학 장치산업 공장, 오수·분뇨처리장 및 의약품 제조공장 등에 다양하게 적용되고 있으며,<sup>3)</sup> 오존은 공기 중에서 산화 분해되는 속도가 빠르고 검댕 등 2차 오염물질의 발생이 없으며, 처리장치의 자동화로 관리가 용

이하며 유지비용이 적게 들어 경제적이다. 또한 처리기술은 크게 2가지로 분류되며, 물리적 분리를 이용하는 제거기술과 성분자체를 파괴하는 기술로 나눌 수 있다. 이중 가장 적절한 처리기술은 물질 성분의 특성과 제거방향을 검토하여 선택할 수 있으며 궁극적으로 완벽하게 처리하는데는 많은 어려움이 있는 것이 사실이며, 특히 악취물질은 미량에서도 인간이 느끼는 정도가 크기 때문에 관리에 특별한 관심을 가져야 한다. 최근에 주로 적용하고 있는 처리기술은 RTO(Regenerative Thermal Oxidizer), RCO(Regenerative Catalyst Oxidizer) 등 열산화나 촉매산화 방식으로 처리되고 있다. 그러나 RTO의 단점은 정 압의 손실이 크고 유량변동에 따라 안정운전이 어려우며 설치면적이 크고 2차 오염물질(NOx)의 발생우려가 있다.<sup>4,5)</sup> 또한 RCO의 단점은 황(S)성분이나 할로젠 성분 등이 포함된 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds: VOCs)을 처리할 경우 촉매 독이 발생될 수 있으며 여러 종류의 휘발성 유기화합물질이 유입될 경우 촉매활성이 떨어질 수 있으며 촉매의 가격이 비교적 비싼 편이고 높은 압력손실이 발생될 수 있다.<sup>6)</sup> 따라서 오존 발생기로부터 인위적으로 발생시킨 강력한 산화력이 있는 오존을 이용하여 오존첨가비를 변화시키면서 대기오염물질인 악취 및 휘발성 유기화합물질 NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>SH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHCH<sub>2</sub>의 탈취효율을 고찰하였으며,<sup>7)</sup> 본 연구 내용은 울산공단내의 "K"사와 "H"사의 실제 처리 적용사례에 대해서 연구하였다.

## II. 연구방법 및 이론적 배경

### 1. 연구방법

악취는 생활환경과 사람의 심리적 판단에 따라 양상이 많이 다르므로 악취물질의 농도에 의하여 정상적으로 오염상태를 연구한다는 것은 매우 어려운 일이다. 악취의 발생은 주로 석유화학 제품제조공장, 수산물 가공공장, 비료제조공장, 분뇨처리장 및 양돈양계장 등에서 주로 많이 발생하고 있

으나, 본 연구에서는 울산 석유화학공단의 각종 화합물이 배출되는 폐수 집수조와 생산공정 원료인 스티렌모노머 저장시설에서 발생하는 악취를 제거하는데 연구대상으로 하였으며 처리방법에는 여러 가지가 있겠으나 오존(O<sub>3</sub>)을 이용한 악취물질을 제거하는 방법으로 하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. 오존(O<sub>3</sub>)

악취 및 휘발성 유기화합물질과 반응하는 기체는 산소 동위체인 O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>을 포함한 기체중 오존(O<sub>3</sub>)을 이용하였다. 오존은 지구의 자정능력의 핵심인 산화-환원반응을 일으키는 매개체로 높은 전위를 가지고 있으며, 이러한 전위차는 천연물질로서 불소(F) 다음으로 강한 산화력을 가지고 있다. 즉 강력한 산화력을 이용한 세균, 바이러스나 미생물 살균과 치료에 사용되는 반면 과다투입은 생체막 조직을 구성하는 지질, 단백질, 핵산 등을 파괴하여 인체에 해를 미친다. 또한 오존은 물 속에서 세포를 이루고 있는 세포간 물질로 반응하지만 어느 한계 pH값 이상에서는 세포간 물질과 반응하기에 앞서 자기 분해되어 OH라디칼과 같은 더욱 강력한 산화제를 형성한다. 오존과 유기물의 반응 메카니즘은 오존과 유기물이 결합하여 오존나이드를 형성시킨 후 알데히드(Aldehyde)와 단순 유기물로 분해된다. 오존은 전자친화력이 매우 크기 때문에 다양한 종류의 유기물과 유기금속 관능기류의 불포화 결합이나 방향족 고리에 작용하여 저분자물질을 생성시킨다.<sup>8)</sup> 오존과 유기물의 반응 속도에 영향을 미치는 인자는 pH, 압력, 유기물의 종류 및 오존의 주입량 등이며, 온도는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 보고있다. 이중 가장 중요한 인자는 pH인데 pH는 조건에 따라 오존은 유기물과 적, 간접으로 반응을 일으키고 특히 폐수 처리시 오존의 자기분해 속도는 강 알칼리 영역의 pH에서 분해속도가 아주 빨라지며 유기물 제거속도에도 영향을 미치며, 오존의 물성 및 산화-환원 전위 값을 Table. 1, 2에 각각 나타내었다.<sup>9)</sup>

Table 1. Physical properties of O<sub>3</sub>

Description	Properties
Molecular weight	48
Boiling point	-119.9°C
Melting point	-192.7±2°C
Critical temperature	-12.1°C
Critical density	0.437g/ml
Critical pressure	52.80 atm
Critical volume	0.147g/ℓ
Vapor density(-183°C)	2.144g/ℓ
Liquid density(-183°C)	1.15g/ℓ

Table 2. Oxidation - Reduction potentials of O<sub>3</sub>

Oxidant	Redox potential (Volt)
$F_2 + 2e^- = 2F^-$	2.87
$OH + H^+ + e^- = H_2O$	2.85
$O_3 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	2.07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1.78
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1.67
$HO_2 + H^+ + e^- = H_2O_2 + H^+$	1.50
$HOCL + 2e^- = CL^- + H_2O$	1.49

2. 2 오존(O<sub>3</sub>) 발생기 및 방전관

산소분자에 에너지를 가하면 산소가 분해되는데 에너지를 가하는 방법으로 화학법, 자외선법, 방사선 조사법, 전기 방전법 등이 있으며 본 연구에서는 공업적으로 효율이 가장 우수하고 경제적인 전기 방전법중 플라즈마(Plasma) 방전법을 이용하였으며, 오존 발생기의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

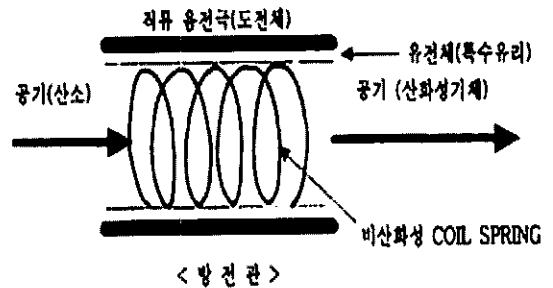


Fig. 2. Schematic diagram of discharge tube

또한 방전관 속에 이 물질의 끼임을 방지하기 위해 공기의 여과 냉각 및 건조장치가 필수적이거나 자정 능력을 갖는 방전관으로 고장요인과 오존 발생량이 떨어지는 요인을 제거하였고, 소형의 여러 개의 방전관을 사용함으로써 고장시 수리가 용이

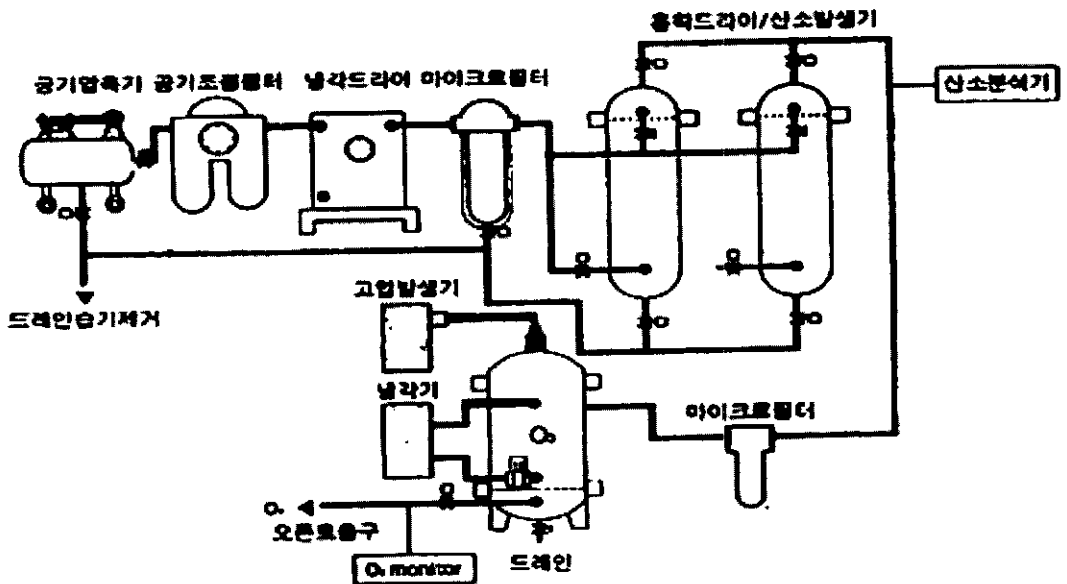


Fig. 1. Schematic diagram of O<sub>3</sub> generator

하게 하였으며, 각각의 방전관과 전기 회로구성으로 전체적인 고장이 없고 예비(Spare)방전관의 설치로 사항변화에 즉각 대응 가능하게 하였으며, 개략도는 Fig. 2에 나타내었다.

**2.3. 처리시스템**

악취 및 휘발성 유기화합물질의 처리시스템은 220V의 전원을 사용하여 오존 발생기에 연결시키고 또한 공기도 정상상태의 대기를 직접 유입시켜 사용하였으며, 플라즈마 방전으로 인하여 발생된 오존은 송풍기를 이용하여 악취 및 휘발성 유기화합물 접촉 실로 이동되어 혼합접촉 반응함으로서 처리되며, 일련의 과정을 Fig. 3에 도시하였다.

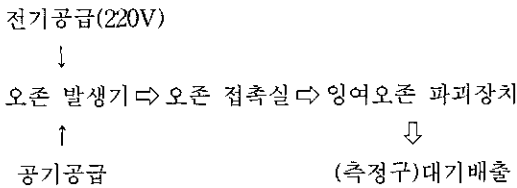


Fig. 3. Treatment process

**III. 실험방법**

실험은 폐수처리장 집수조와 스티렌모노머 저장시설의 2가지 여건에서 실험하였으며, 먼저 시행한 것은 석유화학 제품제조공정에서 각종 유해 물질 취급으로 일부 누출되는 미량의 악취 및 휘발성 유기화합물질 등이 대부분 폐수처리장 집수조로 모이게 된다. 집수조에 모인 혼합폐수에서 각종 악취물질이 발생하므로 집수조에 덮개를 설치하고 배관을 연결하여 그 내부공간에 오존을 주입하게 되면 혼합반응 하게되어 처리된다. 다음은 물질 특성상 상대적으로 악취가 많이 발생하는 스티렌모노머 저장시설로부터 발생하는 악취물질을 터보팬(Turbo fan)으로 오존 접촉실로 유입시켜 오존 발생기로부터 발생된 오존과 접촉시킨다. 이때 악취물질은 오존과 반응을 일으켜 처리되며 잉여 오존은 파괴장치에 의해 파괴되고 배출 측정구에서 측정후 무해하게 대기로 배출되며, 실험에 사용된 악취물질의 물성과 반응 생성물을 Table 3. 에 나타

내었다.

Table 3. Molecular weight and by-product of malodorous materials

Material	Molecular weight	By-product
NH <sub>3</sub>	17.0	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
H <sub>2</sub> S	34.1	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , S
CH <sub>3</sub> SH	48.1	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	62.1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	94.2	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	59.1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NO
CH <sub>3</sub> CHO	44.1	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHCH <sub>2</sub>	104.1	-

즉 폐수 집수조에서의 구체적인 실험방법으로서, 주입농도는 ppm단위로 하였으며 첨가비율은 악취물질인 NH<sub>3</sub> 1ppm에 오존첨가 2ppm으로 하였고, H<sub>2</sub>S 1ppm에 오존첨가 4ppm, CH<sub>3</sub>SH 1ppm에 오존첨가 3ppm, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 1ppm에 오존첨가 5ppm, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N 1ppm에 오존첨가 1ppm, CH<sub>3</sub>CHO 1ppm에 오존첨가 2ppm, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHCH<sub>2</sub> 1ppm에 오존첨가 2ppm으로 하였을 때 악취물질이 혼합 반응하여 가장 효율적으로 처리되었다. 즉, 오존첨가 비는 물질의 특성에 따라서 단계적으로 주입하였고, 가장 효율적으로 처리되는 상태를 파악하여 결정하였다. 유출농도는 배출구에 오존 파괴장치물 설치하여 잉여오존을 완전히 파괴한 후 측정구에서 분석결과 무해한 상태로 대기배출 시킨다. 측정 방법으로는 관능법과 기기분석법 등이 있으나 냄새의 특성상 관능법으로는 구분하기가 어려우므로 기기 분석법인 가스-택을 이용하였다. 또한 접촉 시간은 물질의 특성과 혼합실의 크기 접촉방법 등에 따라서 많은 차이가 있었다.

**IV. 결과 및 고찰**

오존 발생기의 용량과 접촉실의 크기, 처리용량에 따라 많은 차이가 있으나 살균을 목적으로 하

는 경우에는 약 10분의 접촉시간이 필요하였으며, 본 연구에서처럼 폐수처리장에 적용할 때에는 평균 80분 정도의 접촉시간이 필요하다. 접촉 방법은 덮개가 설치된 집수조 내부공간으로 발생된 오존을 주입하여 혼합시킴으로서 악취가 처리되고 처리된 공기는 배출구(Vent)를 통해서 대기중으로 배출된다. 또한 경우에 따라서는 피 산화성 물질의 분자구조가 안정되어 있거나 장해 물질이 있을 경우에는 상대적으로 많은 양의 오존과 접촉시간이 소요된다. 즉 오존의 투입량은 악취 및 휘발성 유기화합물질의 종류, 량, 접촉시간 및 오존과의 교반작용 상태에 따라 투입량이 산정 되었으며, 현실적으로 냄새의 량을 정확하게 측정하기가 어려운 문제로 인해 시료분석에 의해 산정 되었다. 악취물질의 성분에 따라 오존첨가 비를 다르게 하여 실험한 결과(실험방법에서 설명) 탈취효과는  $\text{NH}_3$ 는 오존첨가 비를 2로 하였을 때 탈취효율은 95%였으며,  $\text{H}_2\text{S}$ 는 오존첨가 비를 4로 하였을 때 탈취효율은 97%로 나타났다.  $\text{CH}_3\text{SH}$ 은 오존첨가 비를 3으로 했을 때 탈취효율이 96%였으며,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$  경우 오존첨가 비를 5로 하였을 때 탈취효율 97%로 나타났다.  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 은 오존첨가 비가 1일 때 탈취효율이 95%로 측정되었으며  $\text{CH}_3\text{CHO}$ 는 오존첨가 비가 2일 때 탈취효율 95%로 나타났으며,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ 는 오존첨가 비를 2로 하여 측정하였을 때 탈취효율은 95%로 측정되었다. 이 결과는 발생하는 악취 및 휘발성 유기화합물질의 특성과 오존과의 반응성 등에 많은 영향이 있었으며, 이에 따라 탈취효율에 차이가 발생하였다. 즉 악취물질의 종류와 농도, 접촉시간, 실내공간의 크기, 배기가스의 습도, 오존 접촉방법에 따라서 탈취효율에 차이가 났다.

## V. 결 론

악취 및 휘발성 유기화합물질은 발생장소가 다

양하고 특성상 미량에도 체감악취의 정도는 크게 나타나므로 근본적인 해결에는 많은 애로점이 있다. 본 연구에서는 석유화학 제품제조공정에서 각종유해물질 취급으로 발생하는 폐수 집수조와 원료인 스티렌모노머 저장시설에서 발생하는 악취 및 휘발성 유기화합물질을 오존( $\text{O}_3$ )을 이용하여 처리하였으며, 그 결과 탈취 효율은 매우 높게 나타났다. 또한 오존은 불안정한 구조를 가진 기체로서 스스로 분해되고(반감기 30분) 조건에 따라 순식간에 산소로 환원됨을 볼 수 있었으며, 오존의 발생기 외부로의 폭로문제를 해결하기 위해 오존농도 측정계가 부착된 발생량 제어장치와 잉여오존의 파괴장치가 필요하였다. 결론적으로 석유화학 제품 제조시설의 폐수 집수조와 원료인 스티렌모노머 저장시설에서 발생하는 악취 및 휘발성 유기화합물질의 대부분에 대한 처리효율이 95% 이상으로 나타났다.

## 참 고 문 헌

1. 대기환경연구회: 대기오염개론 동화기술, pp78-80.
2. 환경부: 대기환경보전법 (1999).
3. 김원만외 3인: 환경공학 보성 문화사, p423.
4. (사)한국대기보전학회: 대기환경 및 휘발성유기화합물질, 1998.2.
5. 한화진: VOCs 방지기술 및 적용사례 Korea Environmental Institute 정책보고서, 1997.1.
6. 김장호: 유해가스처리공학 21세기사.
7. 박범수: 대기오염방지기술, 형설출판사, (1992).
8. 환경부: 휘발성유기화합물질 방지시설설계지침 2000. 4.
9. (사)한국대기보전학회: 국내 VOC관리의 현황과 문제점, 한국대기보전학회 측정분석분과회 워크샵, 1997. 9. 12.