

Montmorillonites, 왕겨 및 농축활성슬러지를 충전한 토양상에서의 H₂S, CH₃SH의 제거

김환기 · 박찬수

전북대학교 공과대학 토목환경공학부

(1998년 8월 24일 접수, 1999년 9월 27일 채택)

Deodorization of H₂S, CH₃SH in Soil Filter Reactors Packed with Montmorillonites, Rice Hulls and Thickening-activated Sludge

Hwan-Gi Kim · Chan-Soo Park

Faculty of Civil & Environ. Eng., Chonbuk National University

ABSTRACT

Deodorization characteristics and removal rate of sulfur-containing odor have been investigated in the soil filter reactors packed with montmorillonites (Mont.), rice hulls(Rh.), and thickening-activated sludge(Ts.). And variation of pH and SO₄²⁻ with the removal of malodorous sulfur compounds have been investigated together.

As compared removal rate of montmorillonites between wet and dry condition for sulfur compounds through batch test, it showed that wet condition was better than dry one: removal ratio, as wet/dry, was H₂S of 1.2 and CH₃SH of 1.9, and decrease of pH and increase of SO₄²⁻ concentration in the wet condition also showed to be larger than in dry condition. In continuous test for biological deodorization experiment, removal rate of sulfur compounds in reactor packed with Mont., Rh. and Ts. was more than 98 %, and the variation of static pressure was maintained stably under condition of SV 150 h⁻¹, LV 4.2 mm/sec and SV 200 h⁻¹, LV 5.6 mm/sec, and in reactor packed with Mont. and Rh., H₂S was 76.4 % to 87.2 % and CH₃SH was 87.8 % to 93.3 % under the same condition. From above results, it ascertained that it can obtain the high deodorization efficiency by inoculating thickening-activated sludge in soil filter using montmorillonites.

요 약 문

본 연구에서는 황토(montmorillonites)를 주성분으로 하는 토양탈취상 반응기에서 황화수소(H_2S) 및 메틸메르캅탄(CH_3SH)의 황화합물 악취가스에 대한 황토의 물리화학적 제거실험과 황토와 왕겨, 농축슬러지를 혼합 충전한 경우의 생물학적 제거특성 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Batch test를 통하여 황토를 건조 및 습윤상태의 조건에서 황화합물의 제거율을 비교한 결과, 제거율비(wet/dry)는 H_2S 가 1.2, CH_3SH 가 1.9로 나타나 토양입자의 단순 흡착보다는 수분을 함유하고 있는 경우에 제거율이 높아진다는 것을 확인하였다. SV와 유입부하를 상승시킬 경우 농축슬러지를 식중독한 경우(Reactor-4)에는 부하변동에 관계없이 평균 98% 이상의 안정되고 높은 제거율을 보였으나 그렇지 않은 경우(Reactor-3)에는 제거율이 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 정압변화의 경우 SV의 증가에 따라 정압도 약간씩 상승하였고 Reactor-4에서는 Reactor-3보다 다소 높은 편이었으나 비교적 안정적인 것으로 나타났다. pH와 SO_4^{2-} 농도의 변화를 보면, SV $150h^{-1}$ 과 SV $200h^{-1}$ 의 조건에서 Reactor-4는 SO_4^{2-} 가 $1.138mg/L$ 까지 증가했으나 pH는 5.8정도에서 안정을 유지하면서 98% 이상의 높은 제거율을 보여 Reactor-3보다 훨씬 좋은 결과를 나타내었다.

위의 결과로부터 황화합물 악취가스를 황토 토양상에서 처리할 경우 pH를 안정시킬 수 있고 또한 혼합균이 다량 포함되어 있는 농축활성슬러지를 식중독으로써 높은 탈취효율을 얻을 수 있다는 것을 알았으며, LV를 $8.3mm/sec$ 로 상승시킨 구간에서 정압의 감소와 함께 제거율이 크게 감소하는 것으로 나타나 LV를 $8mm/sec$ 이하로 운전한다든지 수분함량의 조절 및 다른 탈취재료들을 혼합하는 등의 개선방안을 강구한다면 국내에 기 설치된 토양탈취상이나 기타 쓰레기 매립장 등 다양한 악취 발생시설에 적용이 가능할 것으로 생각한다.

주제어 : 악취가스, 토양탈취상, 황토, 황화수소, 메틸메르캅탄

1. 서 론

하수처리장이나 분뇨처리장, 쓰레기 매립장, 고무, 피혁, 합성수지 산업체 등으로부터 발생하는 악취는 주변 생활환경뿐만 아니라 작업장 근무자들의 작업환경에도 악영향을 미치고 있다. 박¹⁾ 등에 의하면 국내 하수 및 분뇨처리장의 주요 악취물질은 황화수소 등 황화합물과 암모니아로 보고되고 있으며, 가동중인 탈취설비는 매우 미흡하거나 운전효과가 그다지 높지 않은 것으로 알려지고 있다. 우리나라에서 일반적으로 사용되고 있는 탈취설비는 활성탄 흡착법, 약액세정법, 토양탈취법 등이며, 최근에는 탈취시설의 경제성과 효율성을 고려하면서 운전관리가 용이한 탈취방법이 끊임없이 연구되고 있다²⁾. 토양탈취에 대한 메카니즘은 아직도 명확히 규명되지 않고 있다. 일반적으로 토양탈취법은 악취물질을

토양층에 통과시켜서 간극수의 흡수, 토양입자의 흡착, 토양미생물에 의한 생물학적 분해 그리고 토양 성분과의 화학반응에 의한 중화 등의 복합적인 작용에 의해 취기를 경감 또는 제거하는 방법이다. 국내의 하수 및 분뇨처리장에는 토양탈취법이 많이 채택되어 있으나 토양탈취상에 의한 악취제거 연구는 아직 미흡한 점이 많으므로 이에 대한 구체적이고 실험적인 연구가 보다 더 활발하게 진행될 필요가 있다.

본 연구에서는 탈취방법으로 많이 이용되고 있는 토양탈취법에 관심을 가지고 황토를 주성분으로 하는 bench scale 규모의 토양탈취상에서 황화수소(H_2S) 및 메틸메르캅탄(CH_3SH)의 제거특성을 파악함으로써 기 설치된 토양탈취상의 설계 및 유지관리에 필요한 기초 자료를 제시하고자 하였다.

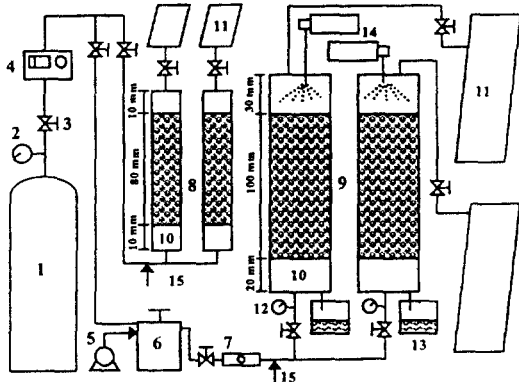
2. 실험 방법

본 실험에서는 탈취매질로써 황토, 왕겨 및 하수처리장의 농축활성슬러지를 이용하였다. 황토는 Montmorillonite계 점토광물로서 오래 전부터 토양개량제, 청정제, 응결제, 도료나 의약품의 첨가제 등 여러 가지 용도로 이용되어 왔으며, 최근에는 흡착제, 정화제, 촉매제를 다양하게 개발하여 환경오염물질을 정화하는데 널리 이용^{3,4)}되고 있으므로 천연산 미립자의 집합체로 구성되어 있는 황토를 토양탈취상의 주재료로 이용하여 탈취효과를 검토하여 보았다. 왕겨는 토양상의 통기성과 투수성 및 압밀방지 그리고 미생물의 탄소원을 고려하여 선택하였으며, 농축활성슬러지는 유기물과 미생물이 다량 존재하므로 이를 황토에 식종한 경우와 식종하지 않은 경우에 황화합물 악취가스에 대한 탈취효과를 비교하기 위하여 준비하였다. Fig. 1은 황화수소(H₂S) 및 메틸메르캡탄(CH₃SH)의 악취 제거특성을 검토하기 위한 실험장치로서 bench scale 규모로 두 종류의 glass column 반응기를 준비하였다. 하나는 batch test(Reactor 1 and 2 : Ø8mm, H100mm)를 통

하여 황화합물 악취가스에 대한 황토의 흡착 및 수분의 용해성에 의한 악취가스의 제거 정도를 확인하기 위한 것이고, 다른 하나는 연속주입실험(Reactor 3 and 4 : Ø50mm, H150mm)을 통하여 혼합충진물에서의 황화합물 악취가스에 대한 제거특성을 알아보기 위한 것이다.

실험재료의 처리는 황토의 경우 H지역에서 5월경 맑은 날에 깊이 10~30cm 사이의 것을 채취하여 batch test용으로는 그늘진 곳에서 수분을 증발시키고 이를 0.3mm 이하로 분쇄한 것을 160℃의 dry oven속에서 약 3시간 동안 건조 및 멸균시킨 후, 하나는 그대로 이용하고 다른 하나는 여기에 증류수만을 첨가하여 수분함량이 40% 정도 되도록 하였으며, 연속주입실험용으로는 토양미생물의 보존을 위해 채취 당시의 자연상태 그대로인 것을 이용하였다. 왕겨는 그늘진 곳에서 5일간 건조시켰으며, 농축활성슬러지는 C환경사업소에서 MLVSS가 5,000~6,000mg/l 정도 되는 것을 가져다가 수분함량이 약 40~60% 정도 유지하도록 하였다. 이 탈취매질들을 서로 적당한 비율로 혼합하여 각 반응기에 황토의 충전밀도를 0.75~1.13g/ml로 충전하고 반응기내의 전체 수분함량은 '취기대책연구협회'의 자료⁵⁾를 참고하여 약 40% 정도 유지하도록 하였다. 수분함량 조절은 batch test의 경우 별 다른 조치를 취하지 않고 실험을 수행하였으며, 연속주입실험의 경우에는 스프레이를 이용하여 주기적으로 증류수 15ml를 살수하되 pH가 급감하는 경우에는 증류수 10ml에 0.02N-NaOH용액 5ml와 Ca(OH)₂ 1g을 혼합하여 살수하였다.

한편, 반응기의 유입가스로 사용할 황화수소와 메틸메르캡탄은 한국표준과학연구소에서 H₂S 197µl/l, CH₃SH 21.4µl/l 를 한 용기에 혼합형태로 제조하여 사용하였다. batch test의 경우 제조된 가스농도를 실내공기와 희석하지 않고 하루에 10시간씩 공간속도(SV) 100h⁻¹, 주입유량 0.01 l/min의 조건으로 주입하였으며, 연속주입실험의 경우는 실내공기와 희석하여 0.3~0.98 l/min으로 하루에 10시간씩 토양상 반응기에 통과시켰고 이 때 토양상의 SV는 충전물의 체적을 기준으로 초기 90hr⁻¹부터 300hr⁻¹까지 단계적으로 증가시켰다. 이하 각 반응기의 탈취매질 충전조건을 Table 1, 운전조건을 Table 2에 수록하였다.



- 1 : gas cylinder(H₂S, CH₃SH)
- 2 : regulator
- 3 : control valve
- 4 : mass flow controller
- 5 : air supplying pump
- 6 : dilution ventilator
- 7 : flow meter
- 8 : batch test reactor
- 9 : continuous test reactor
- 10 : diffusion space
- 11 : sampling bag
- 12 : pressure gauge
- 13 : drainage
- 14 : water supplying sprayer
- 15 : inflow sampling port

Fig. 1. Bench scale apparatus for deodorization in soil filter.

Table 1. Packing conditions of deodorization media in reactors

Items	Reactor 1	Reactor 2	Reactor 3	Reactor 4
Packing material*	Mont.	Mont.	Mont., Rh.	Mont., Rh., Ts.
Packing volume(ml)				
Mont.	4 (100%)	4 (100%)	118 (60%)	98 (60%)
Rh.	-	-	78 (40%)	39 (20%)
Ts.	-	-	-	39 (20%)
Packing density(g/ml)				
Mont.	1.13	0.85	0.76	0.75
Rh.	-	-	0.12	0.12
Ts.	-	-	-	0.69
Packing height(mm)	80	80	100	100
Moisture content(%)	0	40	40	40
Initial pH	7.2	7.3	7.0	6.9
Initial SO ₄ ²⁻ (mg/L)	ND	ND	5.8	14.5
Initial static pressure (mmAq/10cm)	-	-	38	41

Packing material* : Mont.(montmorillonites), Rh.(Rice hulls), Ts.(Thickening-activated sludge)

Table 2. Running conditions of reactors

Reactor No.	Periods (day)	SV (hr ⁻¹)	LV (mm/s)	Q _{inf} (l/min)	Mean inflow loading (g-gas/kg-media · day)		
					H ₂ S	CH ₃ SH	
Reactor 1	-	100	2.2	0.01	0.40	0.06	
Reactor 2	-	100	2.3	0.01	0.52	0.08	
Reactor 3	Run 1	1~16, 21~24	90	2.5	0.29	0.09	0.01
	Run 2	25~35	150	4.2	0.49	0.63	0.10
	Run 3	17~20, 36~49	200	5.6	0.65	0.85	0.13
	Run 4	50~55	300	8.3	0.98	0.83	0.13
Reactor 4	Run 5	1~16, 21~24	90	2.5	0.29	0.08	0.01
	Run 6	25~35	150	4.2	0.49	0.60	0.09
	Run 7	17~20, 36~49	200	5.6	0.65	0.80	0.13
	Run 8	50~55	300	8.3	0.98	0.79	0.12

황토 토양상에서 황화합물 악취가스의 제거특성을 검토하기 위한 시료채취는 반응기 입구와 출구를 대상으로 하였으며, 출구의 경우 batch test와 연속주입실험에서 각각 3 l 와 20 l 용량의 Tedlar sample bag(SKC Inc., USA)을 여러번 연결하고 반응기를 통과한 가스가 가득 찰 때까지 포집한 후 1cc gas syringe(B-D Yale, USA)로 채취하였다. 채취된 시료가스는 염광광도검출기(FPD)가 장착된 가

스크로마토그래프(Finnigan GC-9001, USA) 및 Capillary column(Sulfur compounds-Rtx-1, #10193, Finnigan)을 이용하여 매일 1회 분석하였다. 또한, 반응기 내의 pH와 SO₄²⁻ 농도의 변화를 관찰하였는데, batch test의 경우 반응기의 크기와 실험조건을 고려하여 실험 시점과 종료시에 충진물 2g을 채취하고 탈이온수 20ml에 10분간 용출시킨 후 측정하였으며, 연속주입실험의 경우에는 반응기

입구에 연결된 압력계지를 이용하여 SV의 증가에 따른 통기저항(정압)을 관찰하였고 반응기의 함유율이 40%로서 배수량이 충분하지 않으므로 매 3일에 1회씩 pH는 Ross pH Electrode 8102(ORION, USA), SO₄²⁻는 Drel/2000(HACH, USA)으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 황화합물 악취가스에 대한 황토의 흡착 및 수분에 의한 영향

토양탈취상에서 악취물질은 1차적으로 토양간극수에 흡수되거나 토양입자에 흡착된다. 본 절에서는 황토의 흡착과 수분의 영향 정도를 알아보기 위하여 Reactor-1과 Reactor-2에 전처리된 황토를 건조상태와 습윤상태의 조건으로 각각 충전하고 제조된 황화합물 가스를 그대로 주입시키면서 시간에 따른 황화합물 악취가스의 물리화학적 제거율을 검토하였다.

3.1.1. Batch test에 의한 H₂S, CH₃SH의 제거

Fig. 2는 Reactor-1(dry)과 Reactor-2(wet)에서 행한 batch test의 실험결과를 제거율로 나타낸 것이다. 전체적으로 살펴보면, 건조상태보다는 습윤상태에서 황화합물의 제거효과가 좋은 것으로 나타났다.

황토의 황화합물 제거 정도를 건조 및 습윤상태에서 비교하여 보면 Reactor-1에서는 H₂S와 CH₃SH의 유입부하량이 0.4g-H₂S/kg-dry Mont.·day,

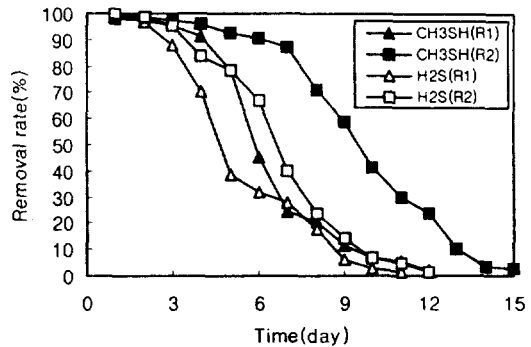


Fig. 2. Removal rate of H₂S and CH₃SH in montmorillonites.

0.06g-CH₃SH/kg-dry Mont.·day의 조건에서 H₂S와 CH₃SH의 평균 제거량은 각각 0.03g-H₂S/kg-dry Mont.·day, 0.015g-CH₃SH/kg-dry Mont.·day로 나타났고 Reactor-2에서는 유입부하량이 각각 0.52g-H₂S/kg-wet Mont.·day, 0.08g-CH₃SH/kg-wet Mont.·day에서 각각의 평균 제거량이 0.045g-H₂S/kg-wet Mont.·day, 0.038g-CH₃SH/kg-wet Mont.·day로 나타났다. 이 결과를 습윤상태와 건조상태의 제거율비(wet/dry)로 나타내면 H₂S는 1.2, CH₃SH는 1.9로 습윤상태에서 비교적 높게 나타났으며, H₂S보다는 CH₃SH의 제거효과가 더 큰 것으로 나타났는데, 이는 수분에 의한 황화합물의 용해성⁶⁾의 차이에서 비롯된 것으로 생각된다.

3.1.2. pH 및 SO₄²⁻의 변화

Table 4는 실험 시점과 종료시에 pH와 SO₄²⁻를 측정하여 나타낸 것이다. pH의 경우 Reactor-1과 Reactor-2에서 각각 7.2에서 5.9, 7.3에서 5.4로 감소하여 수분을 함유하고 있는 경우에 pH의 감소 폭이 더 큰 것으로 나타났으며, SO₄²⁻의 경우 건조

Table 3. Removal capacity of montmorillonites with inflow loading in batch test

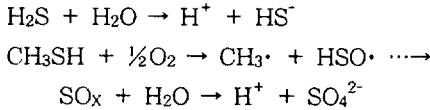
Inflow gas	Reactor No.	Inflow loading (g-gas/kg-media·day)	Mean removal capacity (g-gas/kg-media·day)
H ₂ S	R-1(dry)	0.40	0.030
	R-2(wet)	0.52	0.045
CH ₃ SH	R-1(dry)	0.06	0.015
	R-2(wet)	0.08	0.038

Table 4. Comparison of pH and SO₄²⁻ between initial and final in batch test

Reactor	pH		SO ₄ ²⁻ (mg/ℓ)	
	Initial	Final	Initial	Final
Reactor-1	7.2	5.9	ND	26.9
Reactor-2	7.3	5.4	ND	133.0

상태에서 보다는 습윤상태에서 현저하게 증가한 것으로 나타났다.

일반적으로 H₂S, CH₃SH는 산성계열에 속하는 황화합물 악취가스로서 흡착량이 증가되면 pH는 감소하게 된다. H₂S 가스가 수중에서 해리되면 수소이온이 증가되면서 pH가 저하되나 pH가 약 5.7까지 감소하면 역반응이 일어나 H₂S 가스로 다시 방출되는 것^{7,8)}으로 알려져 있다. CH₃SH의 경우는 산소와 반응하여 SO_x가 되고, SO_x는 다시 H₂O와 반응하여 H₂SO₄가 되어 수중에서 H⁺와 SO₄²⁻로 해리된다^{9,10)}. 이를 간단히 요약하면 다음과 같다.



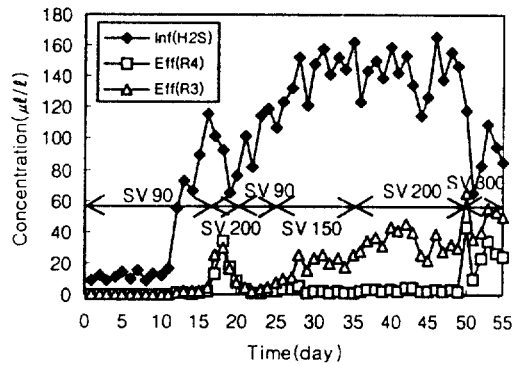
본 실험결과에서 황화합물의 주입농도를 고려할 때, Reactor-1의 pH 변화는 CH₃SH 보다는 H₂S에 의한 영향이 컸던 것으로 보이며, Reactor-2에서는 pH가 5.4까지 감소한 것으로 보아 부분적으로 CH₃SH의 영향이 있었던 것으로 판단된다. Reactor-1에서 종료시 SO₄²⁻의 농도가 약 27mg/ℓ로 증가했는데, 이는 주입가스가 황토와 접촉하면서 시간의 경과에 따라 황토의 공극에 존재하는 산소와 반응하고 응축하여 나타난 결과라고 생각된다.

3.2. 연속주입실험에 의한 혼합층진물의 황화합물 제거특성

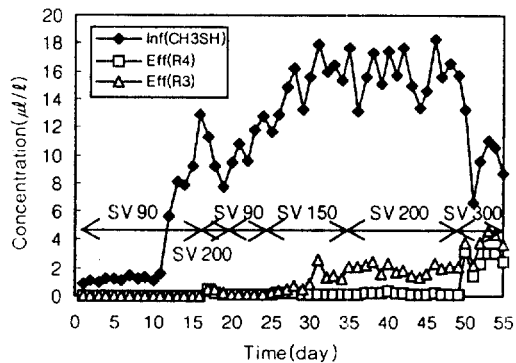
앞 절에서는 황화합물에 대한 황토의 물리화학적 제거율을 batch test를 통하여 검토하였고 본 절에서는 준비된 탈취매질들을 이용하여 황화합물 악취가스에 대한 생물학적인 제거특성을 Table 1, Table 2의 실험조건에 따라 검토하였다.

3.2.1. H₂S, CH₃SH의 제거특성

Fig. 3은 연속주입실험의 결과를 반응기의 입구 및 출구농도로 나타낸 것이며, Fig. 4는 제거율을 나타낸 것이다. 먼저 반응기내의 미생물을 주입가스에 적응시키기 위해 초기 운전을 SV 90h⁻¹에서 H₂S는 9~15μℓ/ℓ, CH₃SH는 0.9~1.6μℓ/ℓ의 저농도의 조건으로 주입하였다. Ohtake 등¹¹⁾은 황화합물 악취가스에 대한 미생물의 순치기간은 약 10일 정도면 충분한 것으로 보고하고 있는데, 10일 이후 주입농도의 증가에도 황화합물의 제거율이 97~98% 이상을 유지하므로 미생물 순치는 충분하다고 보고 16일 이후 17일부터 3일간 SV를 200h⁻¹로 높였으나 두 반응기 모두에서 제거율이 감소되어 다시 SV 90h⁻¹에서 주입농도만을 높이고 24일까지 제거율의 추이를 지켜보며 25일부터 35일까지 11일간은 SV 150h⁻¹, 36일부터 49일까지 14일간은 SV



(a) H₂S



(b) CH₃SH

Fig. 3. Variation of effluent concentration with inflow of sulfur compounds.

200h⁻¹ 그리고 50일부터 6일간은 SV 300h⁻¹로 단계적으로 SV를 높여가며 유입부하의 증가에 따른 제거율을 관찰하였다.

Fig. 4의 제거율을 보면, 25일부터 SV와 유입부하를 상승시킬 경우 SV 300h⁻¹ 이전까지 Reactor-3에서는 제거율이 크게 감소하는 경향을 보였으나 Reactor-4에서는 부하변동에 관계없이 대체로 안정적으로 제거율이 높게 유지되고 있는데, 이는 황화

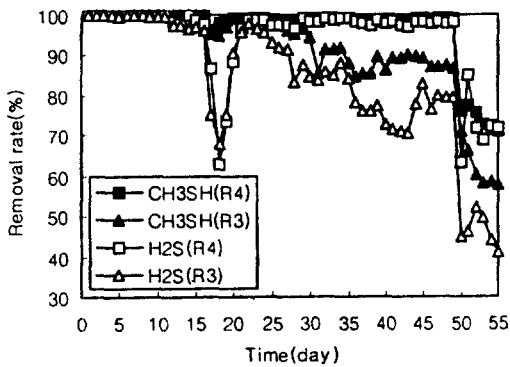


Fig. 4. Removal rate of sulfur compounds in soil filter reactors.

Table 5. Removal rate of sulfur compounds with inflow loading in continuous test

Inf. gas	SV (h ⁻¹)	Reactor No.	Mean inflow loading (g-gas/kg-media · day)	Mean removal rate (%)
H ₂ S	90	R-3	0.09	98.2
		R-4	0.08	99.3
	150	R-3	0.63	87.2
		R-4	0.60	98.2
	200	R-3	0.85	76.4
		R-4	0.80	98.0
300	R-3	0.83	46.4	
	R-4	0.79	72.2	
CH ₃ SH	90	R-3	0.01	99.5
		R-4	0.01	99.7
	150	R-3	0.10	93.3
		R-4	0.09	98.9
	200	R-3	0.13	87.8
		R-4	0.13	98.7
	300	R-3	0.13	62.0
		R-4	0.12	74.1

합물의 수분에의 용해성의 차이와 미생물의 산화반응에 의한 복합적인 반응의 결과로서 슬러지를 식중 한 경우에 제거율이 월등히 높아지는 것을 볼 수 있었다. Table 5는 SV 구간별로 유입부하와 제거율을 평균한 것으로 슬러지를 식중 한 Reactor-4의 경우 SV 150h⁻¹ 및 200h⁻¹에서는 황화합물 악취가스에 대하여 평균 98% 이상의 안정되고 높은 제거율을 보였으며, 황토와 왕겨만을 충전한 Reactor-3에서는 H₂S와 CH₃SH 간에 약간의 차이는 있으나 SV의 증가에 따라 제거율도 점차 감소하는 것으로 나타났다. 한편, SV 300h⁻¹ 구간에서는 두 반응기 모두에서 제거율의 감소가 현저하게 나타나고 있었다.

3.2.2. 정압변화

Fig. 5는 실험기간중 SV의 증가에 따른 반응기의 통기저항을 알아보기 위해 정압변화를 5일 간격으로 또는 SV를 변화시킬 때(1일, 17일, 20일, 25일, 36일, 50일)마다 측정된 값을 나타낸 것이다. 초기 정압은 Reactor-3이 38mmAq/10cm, Reactor-4는 41mmAq/10cm이었다. 정압변화의 경우 통기성은 Reactor-3이 다소 나아 보이지만 변화폭이 크고 불안정하였으며, 반면에 Reactor-4는 정압은 다소 높은 편이었지만 비교적 안정적이었고 두 반응기 모두에서 SV의 증가에 따라 정압도 약간씩 상승하는 것으로 나타났다. SV 300h⁻¹에서 두 반응기 모두 정압이 Reactor-4는 48.2에서 43.6mmAq/10cm, Reactor-3은 46.3에서 37mmAq/10cm로 떨어지면서 제거율도 급감소하였다.

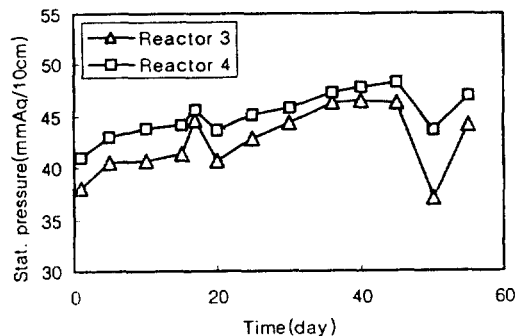


Fig. 5. Variation of static pressure in reactors.

3.2.3. pH 및 SO_4^{2-} 의 변화

일반적으로 황화수소 등 황화합물이 황산화균 등의 미생물에 의해 산화분해될 경우 최종산물로 SO_4^{2-} 가 생성되며, 산화물로 생성된 SO_4^{2-} 는 식물체에 소량 흡수되고 대부분이 토양수분에 흡수되어 방출된다¹²⁾. 따라서 주입되는 황화합물에 대해 미생물의 산화분해 작용이 활발하게 일어나는 경우 SO_4^{2-} 농도의 증가와 함께 pH가 저하되는 것이다.

Fig. 6은 시간에 따른 pH와 SO_4^{2-} 농도의 변화를 그림으로 나타낸 것이다. 대체로 pH는 감소하고 SO_4^{2-} 는 증가하는 경향을 보였다. 17일에 SV를 급상승시킨 결과, 18일의 pH와 제거율은 급감소하고 그 결과 SO_4^{2-} 농도는 약간 증가하는 것으로 나타났다. 이 때 pH의 지속적인 감소를 막기 위해 NaOH와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 혼합용액을 증류수와 함께 주입하여 pH를 상승시켰다. 그 이후 27일경에 Reactor-4의 pH가 5.9 정도까지 감소하였으나 H_2S 의 제거율에는 변화가 적어 실험을 그대로 지속하였다.

그림에서 SV 150h^{-1} 구간(27~33일)을 보면, Reactor-3은 pH가 6.3에서 6.1로 계속 감소하면서 SO_4^{2-} 농도는 185mg/L 에서 447mg/L 로 증가하였으나 제거율은 감소추세를 보이고 있었고 Reactor-4의 경우 pH는 5.9 정도를 유지하면서 SO_4^{2-} 농도는 283mg/L 에서 716mg/L 로 크게 증가한 것으로 나타났는데, H_2S , CH_3SH 의 제거율이 98% 이상이었다는 것과 비교하면 미생물의 황화합물에 대한 산화분해 작용이 활발했다는 것을 짐작할 수 있다. SV 200h^{-1} (36~48일)에서는 Reactor-3의 경우 pH는 6.0~6.1 정도로 비교적 안정된 변화를 보였고 SO_4^{2-} 농도도 730mg/L 까지 증가했으나 제거율은 계속 감소추세를 나타내고 있었으며, Reactor-4에서는 SO_4^{2-} 농도가 $1,138\text{mg/L}$ 까지 증가했으나 pH는 5.8~5.9로 안정된 상태였고 제거율도 98%를 유지하고 있었다. 전체적으로 보면, SO_4^{2-} 의 경우 Reactor-3, 4에서 큰 차이를 보이고 있는데, 이것은 미생물의 황화합물에 대한 산화분해의 정도 차이에서 기인한 것으로 보인다. pH는 SV 300h^{-1} 구간을 제외하면 Reactor-3, 4 모두에서 크게 감소하지 않고 일정한 수준을 유지하고 있는데, 이것은 Garrison¹³⁾의 지적대로 황토 내에 존재하는 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 등의 금속수산화물에 의한 물

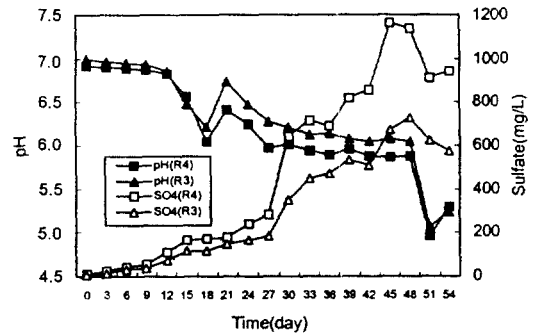


Fig. 6. Variation of pH and SO_4^{2-} in drainage.

리화학적 작용에 기인한 것이거나 pH 5~6 범위에서도 *C. thiosulfatophilum*의 미생물을 이용하여 pH의 저하없이 H_2S 가스를 99.9% 제거할 수 있었다는 Cork 등¹⁴⁾의 연구결과와 같이 약산성을 선호하는 미생물들의 작용에 의한 것으로 생각된다.

이상 연속주입실험의 결과로부터 혼합균이 다량 포함되어 있는 슬러지를 황토에 식종하는 경우에 훨씬 높은 탈취효율을 얻을 수 있었고 정압은 약간 높은 편이었으나 변화의 폭은 비교적 안정하다는 것을 확인하였다. 유기물을 함유한 습윤 loam층에서 H_2S 를 90% 처리했다는 것¹⁵⁾과 비교하면 훨씬 나은 결과라고 생각한다. 또한, Terasawa 등¹⁶⁾의 연구결과에 따르면 loam상태의 퇴적토 등의 토양상에서 선속도(LV)가 5mm/sec 이상일 경우에는 탈취효율이 떨어진다고 하였으나 본 실험에서는 Reactor-4의 경우 SV 200h^{-1} 일 때의 LV는 5.6mm/sec 로 여전히 높은 탈취효율을 유지하였다. 그러나 SV 300h^{-1} 일 때의 LV는 8.3mm/sec 로 정압의 감소와 함께 탈취효율이 크게 감소하는 것으로 나타났으므로 본 연구에 사용한 탈취재료를 현장에 적용하는 경우 Reactor-4를 기준으로 LV를 8mm/sec 이하로 운전하고 황화수소와 메틸메르캡탄을 혼합처리하는 경우에 주입 한계부하량을 황화수소는 $0.8\text{g-H}_2\text{S/kg-media} \cdot \text{day}$, 메틸메르캡탄은 $0.13\text{g-CH}_3\text{SH/kg-media} \cdot \text{day}$ 로 운전하는 것이 좋을 것이다. 한편, SV 및 LV와 관련하여 수분함량의 조절, 탈취재료의 혼합상태나 톱밥, 부엽토 등 여타의 탈취재료를 혼합하는 등의 개선방안에 대한 연구가 수행될 필요가 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 황토(montmorillonites)를 주성분으로 하는 토양탈취상 반응기에서 황화수소(H₂S) 및 메틸메르캡탄(CH₃SH)의 황화합물 악취가스에 대한 황토의 물리화학적 제거실험과 황토와 왕겨, 농축활성슬러지를 혼합 충전한 경우의 생물학적 제거특성 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Batch test를 통하여 황토를 건조 및 습윤상태의 조건에서 황화합물의 제거율을 비교한 결과, 제거율비(wet/dry)는 H₂S가 1.2, CH₃SH가 1.9로 나타나 토양입자의 단순 흡착보다는 수분을 함유하고 있는 경우에 제거율이 높아진다는 것을 확인하였다.
- 2) SV와 유입부하를 상승시킬 경우 농축활성슬러지를 식중한 경우(Reactor-4)에는 부하변동에 관계없이 평균 98% 이상의 안정되고 높은 제거율을 보였으나 그렇지 않은 경우(Reactor-3)에는 제거율이 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 정압변화의 경우 SV의 증가에 따라 정압도 약간씩 상승하였고 Reactor-4에서는 Reactor-3보다 다소 높은 편이었으나 비교적 안정적인 것으로 나타났다.
- 3) pH와 SO₄²⁻ 농도의 변화를 보면, SV 150h⁻¹과 SV 200h⁻¹의 조건에서 Reactor-4는 SO₄²⁻가 1.138mg/L까지 증가했으나 pH는 5.8정도에서 안정을 유지하면서 98% 이상의 높은 제거율을 보여 Reactor-3보다 훨씬 좋은 결과를 나타내었다.
- 4) 위의 결과로부터 황화합물 악취가스를 황토 토양상에서 처리할 경우 pH를 안정시킬 수 있고 또한 혼합균이 다량 포함되어 있는 농축활성슬러지를 식중함으로써 높은 탈취효율을 얻을 수 있다는 것을 알았으며, LV를 8.3mm/sec로 상승시킨 구간에서 정압의 감소와 함께 제거율이 크게 감소하는 것으로 나타났으므로 LV를 8mm/sec 이하로 운전할 필요가 있다.

사 사

본 연구는 전북대학교 공업기술연구소의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 朴商珍, "韓國の下水處理場及びし尿處理場の惡臭特性," 臭氣の研究, **23**, 9~15(1992).
2. 박상진, "환경악취의 제거방법 및 금후의 동향," 첨단환경기술, **1**(6), 15~25(1993).
3. 이종근, 무기재료원료공학, 반도출판사, 서울, pp. 35~89(1995).
4. J. Izumi, T. Morimoto, H. Tsutaya and K. Araki, "Hydrogen Sulfide Removal with Pressure Swing Adsorption from Process Off-gas," *Studies in Surface Science and Catalysis*, **80**, 293~300(1993).
5. (社)臭氣對策研究協會, 生物脫臭の基礎と應用(バイオテクノロジーの新分野), pp. 54~64(1988).
6. Merk, Reagents, Diagnostics Chemicals, CRC, pp. 100~1269(1990).
7. Choi, J. J., Hirai, M. and Shoda, M., "Removal of hydrogen sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide by activated carbon fiber," *Environ. Sci.*, **5**, 163~171(1992).
8. Kelley, D. P., "Oxydation of sulfur compounds," *Symp. Soc. General Microbial.*, **42**, 65~98(1988).
9. Stanley E. Manahan, *Environment Chemistry*, 5th Ed., Lewis, MI, pp. 295~316(1991).
10. John H. Seinfeld, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, JOHN WILEY & SONS, NY, pp. 111~194(1986).
11. Hirai, M., Ohtake, M. and Shoda, M., "Removal kinetics of hydrogen sulfide, methanethiol and dimethyl sulfide by peat biofilter," *J. Ferment. Bioeng.*, **70**, 334~

339(1990).

12. Shoda, M., "Biological deodorization," *Env. & Biotech.*, **7**, 56~62(1990).
13. Garrison Sposito, *The Chemistry of Soils*, Oxford Univ., NY, pp. 148~187(1989).
14. Cork, D. J., Garunas, R. and Sajjad, A., "Chlorobium limicola forma thiosulfatophilum: biocatalyst in the production of sulfur and organic carbon from a gas stream containing H₂S and CO₂," *Appl. Environ. Microbiol.*, **45**(3), 913~918(1983).
15. 化學工業協會, 惡臭炭火水素 排出防止技術, 第2券, 技術書院, pp. 232~234(1977).
16. Terasawa, M., "Soil deodorization systems," *Biocycle*, **15**(7), 28~32(1986).