

# 습식세정탑 내 악취가스 제거를 위한 복합흡수제의 효율 특성

박영규<sup>†</sup> · 김정인\*

대전대학교 화학공학과, \*중앙대학교 산업경제과  
(2010년 9월 6일 접수, 2010년 11월 10일 채택)

## Efficiency Characteristics by Mixed Absorbents for the Removal of Odor Compounds in the Wet Scrubber

Young G. Park<sup>†</sup> and Jeong-in Kim\*

Department of Chemical Engineering, Daejin University, Kyungkido 487-711, Korea  
\*Department of Industrial Economics, ChungAng University, Kyungkido 456-756, Korea  
(Received September 6, 2010; Accepted November 10, 2010)

아민계열 화학흡수제와 다른 화합물과의 혼합용액이 중화반응을 통해 악취가스를 제거하는 사실이 알려져 왔다. 이러한 혼합용액 중 식물추출물의 식물정유 성분은 그 자체로 만으로도 악취가스 20~40% 이상 제거능을 가지며 0.2% 아민계열 흡수제와의 혼합용액은 악취가스의 98% 이상의 제거효율을 갖는 것으로 나타났다. 악취가스인 암모니아가스와 황화수소가스를 제거하기 위해 온도와 pH 운전조건에 따라 식물정유물질과 아민계열의 화학흡수제 등을 이용하여 적정운전조건을 위한 실험을 수행하였다. 식물정유 성분 중 모노테르펜의 성분을 분석하기 위하여 GC-MS분석방법을 사용하였으며 그들의 반응메카니즘의 일부가 규명되었다.

It was found that the absorbent mixed with 2-aminoethanol and others has been applied to remove them via chemical neutralization. The absorbent of natural second metabolites was achieved by a removal efficiency of 20~30% by itself depending on treatment conditions, but the complex absorbent mixed with 0.2% amine chemical provides the removal efficiency of over 98%. Optimal removal efficiencies have been examined against two major parameters of the temperature and pH to remove ammonia and hydrogen sulfide gases. The chemical analysis was also performed to analyze the composition of an essential oil by GC-MS. The monoterpenes in an essential oil reacted with odorous compounds by neutralization and their reaction mechanism was partially elucidated.

**Keywords:** liquid extraction, odor, absorbent, hydrogen sulfide, mixed bioabsorbent

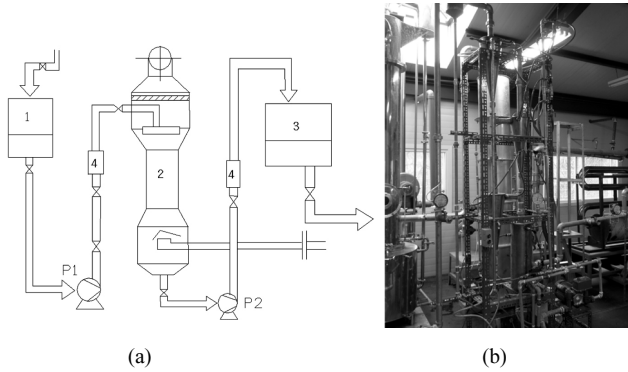
### 1. 서 론

악취문제는 전형적인 공해의 하나로 규제대상이 되어 있으며 실내 환경에서 소음과 함께 피해에 대한 호소가 가장 많은 부분이다. 이것은 소음, 악취 모두가 소위 말하는 감각공해이어서 미각이나 청각에 직접적으로 작용하는 성질 때문에 많은 사람들에게 피해를 주고 있다. 이처럼 악취는 처음부터 규제되고 있는 중요한 대상이었음에도 불구하고 대응하는 기술이 다른 공해 오염원의 여러 분야에 비해 대단히 늦어지게 되었고 악취가스에 대한 연구도 광범위하게 전개되어 있지 않다. 최근에는 악취의 발생원 중 유황화합물, 질소화합물 및 탄소화합물 등에 대해서는 오염방제대책 및 새로운 기술개발 등에 힘입어 공정개선이 이루어지고 있다[1]. 이와 함께 산업체 내 작업환경현장 등에서 발생하는 악취성 대기가스는 대기오염뿐만 아니라 독성, 인화성 등 제반문제를 일으키고 있다.

다른 대체방법으로는 광촉매를 이용하거나[2] 규모가 큰 경우에는 미생물을 이용한 악취가스 정화 시스템을 개발[3]하여 악취가스로 인한 작업환경 등을 개선시키고 있다. 광촉매를 이용하는 경우 처리효율이 떨어지고 비용 상 문제점이 대두되고 있다. 또한 미생물에 의한 탈취방법은 이차공해가 없고 운전비용이 적게 든다는 이점이 있다. 그러나 미생물을 이용한 정화장치는 처리면적이 필요하고 투자비용도 크기 때문에 이에 대한 경제성이 문제점으로 대두되고 있다.

위와 같은 전통적인 처리방법을 사용하지 않고 수목에 존재하는 휘발성 성분인 식물정유를 이용하는 방법도 하나의 대안으로 볼 수 있다. 이 경우에 식물정유를 이용해 환경오염 방제 처리하는 경우는 드문 편이다. 그러나 최근에 대기가스 중 악취성분이 강한 암모니아 가스 제거를 위해 이러한 방법을 사용하는 것으로 알려지고 있다[4]. 식물정유는 terpene의 화학성분으로 이루어져 있으며 침엽수림 나무의 정유 성분 특성이나 조성에 관한 연구가 이루어져 왔다. 식물정유의 이용성은 의약품 및 살균용 그리고 식품조제[5] 등으로 사용한 바 있지만 환경오염방제를 위해 사용한 사례는 드문 실정이다. 특히, 이들을 악취물질의 단순형인 암모니아 가스의 분해를 위하여 식물추출물의

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: ypark@daejin.ac.kr)



**Figure 1. Picture of experimental apparatus. (a) Schematic diagram of a scrubber tower. 1 : tank of an essential oil 2 : scrubber tower 3 : wasted neutralized solution, 4 : valve 5 : P1, P2 : pump and (b) Picture of experimental apparatus.**

대기가스를 중화하고 그들의 화학적 성분을 규명하기 위한 실험은 지난번 실험결과에서 나타났다[6].

본 연구는 악취성분 중 대표적인 성분인 암모니아가스와 황화수소 가스를 선정하여 이들을 중화처리하기 위한 실험을 수행하였다. 연구에 사용된 흡수제로는 수용성이 높은 암모니아가스 제거실험을 위해서는 식물추출물을 이용하였고 비교적 수용성이 낮은 황화합물인 황화수소가스는 식물추출물과 모노에탄올아민을 혼합한 흡수제를 사용하여 악취가스 처리실험을 실시하였다. 이들의 처리결과에 따른 식물추출물의 물질성분들을 기기분석을 통해 제품의 화학구성성분을 밝히고 중화반응을 통한 기초연구를 유도하는 데 연구의 목표를 갖는다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

화학공장에서 발생하는 유해가스 중 암모니아와 황화수소 가스 등은 자극성 있는 기체상의 물질이고 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새를 주고 있다. 특히 이러한 악취가스는 발생원이 다양하고 극히 낮은 농도에서도 취기를 발생하는 특성을 지닌다. 따라서 어느 정도 악취를 저감시키더라도 그에 따른 개선효과를 얻기가 어렵기 때문에 빈번한 민원의 대상이 되고 있다. 황화수소 가스는 합성섬유 공장이나 질소비료 제조공정의 화학공장에서도 발생하지만 질소계의 유기물이 혐기성 분해가 일어나면서 발생하기도 한다[7,8]. 이러한 황화수소가스의 제거효율을 평가하기 위해 300 ppm 이상의 농도로 조절된 가스를 혼합 사용하였다. 악취가스의 일정농도 조절은 대덕공업사에 수행하였다. 조절된 악취가스의 농도는 암모니아 가스의 경우는 1000 ppm, 황화수소 가스는 3000 ppm으로 조절하였으며 악취가스의 희석은 불활성가스인 질소가스와 혼합하여 사용하였다. 혼합방법은 Figure 1에서 보듯이 MFC (Mass Flow Controller: Seawha, Korea)를 이용하여 고농도의 황화수소가스와 질소가스를 일정비율로 유량을 조절(MFC이용)하여 조절하였다.

식물정유추출을 위해 사용된 침엽수 수목재료는 소나무, 전나무 등을 사용하였다. 잎과 나무는 지면에서 1.5 m 높이에서 가지를 절단하여 수집하였다. 추출된 monoterpene물질은 분자량이 100 이상의 비교적 분자량이 크고 2개의 isoprene으로 이루어진 식물체의 2차 대사과정의 중간 생성물로 알려져 있다. 대개 식물정유로 추출된 monoterpene은 지리적 변종, 계절적 영향, 조직의 연령, 침엽수의 수직적, 수평적

위치 등에 따라 성분 등이 달라 질 수가 있다. 본 연구에서는 광릉 수목원 등지에서 생육되고 있는 수령 30년생의 침엽수림을 대상으로 하였으며 잎은 가을(10월에서 11월)에 채취하였다. 정유추출을 위해서 절단된 잎과 수목의 크기는 한일믹서기로 분쇄하여 5 cm<sup>2</sup> 이하로 절단하였다. 1 min 간 분쇄한 후 식물추출액을 얻기 위해 샘플을 준비하였다.

복합흡수제의 제조는 아민계열의 삼천화학사의 순도 99.0%의 2-아미노에탄올인 1차 알카놀 아민인 MEA (monoethanol amine)을 구입하여 사용하였다. 식물추출용액을 베이스 물질 즉, 희석용액의 용매로 사용하였다. 사용한 MEA의 농도는 0.01% 이상으로 식물에서 추출된 용액을 5배 희석한 용액에 조절하여 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

식물정유성분의 추출방법은 알코올과 물의 증류를 통해 제조하며 추출방법은 일정한 온도에서 150 min 간 증탕하는 방법으로 가열하여 이때 발생하는 증류수를 추출하기 위해 온도조절 방법의 단계를 거쳐 제조한다. 액-액추출을 위해 사용된 용매는 10% 알코올에 100 g/L가 되도록 분쇄샘플을 넣고 5 h 동안 추출한 후 정유추출을 시도하였다. 추출을 위한 증류기는 2 kW의 용량의 전기 heating mantle를 사용하였으며 pyrex 재질의 추출장비를 제작하여 사용하였다. 추출된 정유의 양은 추출 종료 후 1 h 동안 충분히 냉각 시킨 다음 추출장치에 부착된 게이지로 감압증류 방법을 이용하여 식물 정유를 추출하였다.

본 연구에서 사용한 스프레이는 압축공기를 이용하여 분사노즐에 식물정유 추출물을 분사시키는 방법을 사용하였다. Figure 1에서 보듯이 혼합기에 희석배수를 정한 후에 식물정유 추출물의 원액과 물을 원하는 희석비율에 따라 희석시키고 분사노즐의 분사량을 조절한 후에 분사하는 방법이다. 탈취반응이 충분히 일어난 후에 가스측정기 (Bacharach, UK)를 이용하여 배출구로부터 배출되는 악취대기가스의 농도를 측정하였다.

악취대기가스성분을 제거하기 위해 유해가스는 흡입구를 통해 중화반응기로 유입되면서 혼합기는 순수 물과 식물정유를 일정한 비율로 혼합하여 준다. 반응기 내의 분사노즐은 반응기 내부에 향류식 접촉방향으로 진행하였으며 상부에서는 하향류로 식물정유 희석액을 압축공기에 의해 분사시키고 스테인레스 원통관의 하부에서는 상향류로 악취가스를 유입토록 하여 접촉 후 화학적 중화반응을 통해 암모니아와 황화수소가스를 제거하도록 하였다. 일반적인 실험장치의 규모는 분사노즐은 편향식 FLAT노즐을 사용하였고 분사각도 130~140°이며 노즐의 오리피스 직경은 0.41, 0.84, 그리고 1.4 mm의 세 종류를 사용하였다. 스프레이 노즐 오리피스 크기에 의한 스프레이 분무유량은 0.11, 0.45, 그리고 1.4 L/min, 폭이 200 mm, 최대공기압이 5 kg/cm<sup>2</sup>의 것을 채용하였다. 이로 인해 식물정유와 암모니아 가스가 원활하게 반응해서 반응효율이 증가되도록 조절하였다.

스테인레스로 제조된 밀폐된 공간크기(φ 150 mm × 1600 mm)에서 악취가스를 인위적으로 주입하여 균일한 가스농도가 되도록 조절하였다. 식물정유 추출물은 앞서 추출한 식물정유를 사용하였으며 이는 연한 황색의 액체상으로 수용액이다. 식물정유를 희석하는 방법은 추출 식물정유를 5배 이상 희석하여 사용하였다. 희석된 추출시료 20 mL를 암모니아 제거장치 내에 주입 분사하여 주입시간에 따라 암모니아 가스분석기(RAE, USA)를 사용하여 측정하였다.

### 2.3. 분석방법

식물정유 성분에 대한 정성적 분석방법으로 GC-MS분석은 다음과 같은 실험조건으로 진행하였다. GC/MS분석은 Hewlett Packard사의

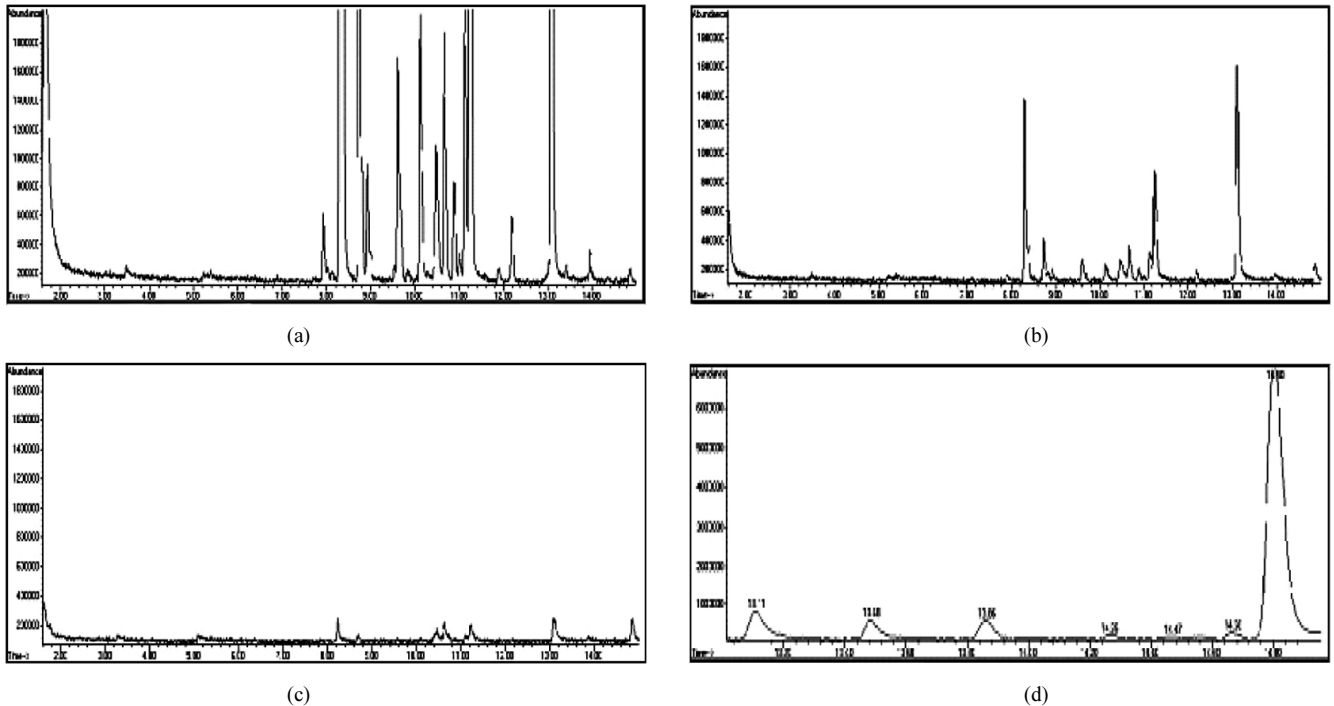


Figure 2. A Chromatogram of extracted essential oil by GC-MS. (a) GC-MS result of first extract solution by alcohol, (b) GC-MS result of second alcohol-extract solution from residue remained from 1st extract, (c) GC-MS result of third alcohol-extract solution from residue remained from 2nd extract, and (d) GC-MS result of plant extract by water.

HP6890 GC/HP5973 MSD (Mass Selective Detector)를 사용하였고 column은 HP-5MS fused silica capillary column (30.0 m, 250  $\mu\text{m}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ , Hewlett Packard)을 사용하였다. 운반기체(carrier gas)로는 helium이 사용되었고, injector와 detector의 온도는 250  $^{\circ}\text{C}$ 로 고정하였다. Oven 온도는 40  $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 min 정지 후 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 200  $^{\circ}\text{C}$ 까지 올려 15 min 간 정지시켰다. Injection Mode는 Split (50 : 1) 조건에서 SPME법으로 분석하여 분석결과 얻어진 spectrum과 Wiley library를 비교하여 동정하였다. HP 5973 MSD에서 Scan parameter인 low mass는 28, high mass는 550 그리고 acquisition mode는 scan mode 조건으로 성분들을 정량하였다[6].

식물정유성분은 휘발성이 매우 강하기 때문에 샘플주입구의 상승 온도로 인해 식물정유 샘플의 주입 후 휘발성이 강하게 나타나는 편이다. 이러한 샘플량의 휘발성으로 인해 정확한 분석이 불가능하기 때문에 이를 극복하기 위해서는 휘발성분을 재포집하는 포집관을 마이크로 시린지 주사관에 부착하여 주입을 시도하였다. 이러한 포집방법 중 SPME (Solid Phase Microextraction)법을 적용하였다. 주사관 내부에 소수성 흡착력이 높은 65  $\mu\text{m}$ 의 고분자실유(polydimethylsiloxane-Divinylbenzene: Supelco, USA)를 장착하였다. SPME 주사관을 GC 샘플주입구에서 25  $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 min 간 추출하였다[6]. 측정방법은 주사기모양의 SPME holder 하부의 흡착 fiber에 휘발성성분을 직접 흡착시킨 후에 바로 GC의 주입구에 주입하여 주입구의 열에 의해 탈착시켜 분석하는 방법이다. 20 mL vial병에 시료를 넣어 밀폐하고 headspace법으로 액체시료를 fiber에 흡착시켰다. 흡착조건은 water bath에서 40  $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하여 30 min 간 흡착하였다.

본 실험에서 사용한 SPME holder의 전체적인 구조는 총길이 약 25 cm의 주사기와 유사한 모양이고, 하부에 길이 1 cm, 지름 0.5 mm의 매우 가늘고 짧은 흡착 fiber에 코팅되어 있는 화학물질에 휘발성성분을 직

접 흡착시킨다. 즉, 밀폐된 용기 안의 액상 또는 고체상의 시료에 존재하는 휘발성물질이 headspace의 기체상과 흡착 fiber와의 분배에 의한 흡착원리를 이용한 것이다[6]. 따라서 신뢰성이 높은 정확한 분석 결과를 얻으려면 흡착조건을 매우 신중하게 조절해야 된다. 흡착반응이 일어나는 SPME fiber는 하부의 매우 가느다란 주사바늘과 같은 대롱 속에 위치하고 있으며, 흡착 시에는 시료가 담겨있는 vial의 septum을 바늘이 통과하여 fiber가 들어있는 바늘이 시료용기의 headspace부분에 위치하게 된다. 이때에 plunger를 밀어주면 fiber는 headspace에 노출이 되어 흡착이 시작된다. 일정시간동안 흡착이 된 후에는 fiber를 다시 바늘 속으로 넣어준 후에 바늘을 용기로부터 이탈시키고, 바로 GC의 septum을 통해서 fiber바늘을 주입한 후에 다시 plunger를 밀어 넣으면 휘발성화합물이 흡착되어있는 fiber가 주입구의 뜨거운 열에 의해서 탈착이 일어난다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 활성물질의 화학분석

수목에서 유효성분을 추출하는 것은 수목재료들에 따라 여러 가지 방법이 있지만 본 연구에서 사용한 유기용매 추출법에 사용된 용매는 알코올의 유기용매를 사용하였으며 추출재료들은 그들에 말린 후 액추출하였다. 화학적 정성 분석은 추출액 중에는 용매에 잘 녹지 않는 물질에서 부터 쉽게 결정화되어 침전되며 이와 같은 물질은 여과에 의해 얻을 수 있었다. 우선 조추출물을 용매의 분배율을 이용하여 4~5개 물질 군으로 나눈 후 이들 분획물로부터 성분 분리하는 절차를 따라 시험하였다.

우선 1차 액-액용매추출 한 실험결과 Figure 2(a)에 나타났으며 1차 추출 후에 남은 용액을 재차 추출한 실험 결과 약간의 성분들이 추출

**Table 1. Chemical Composition of an Essential Oil Extracted from Plants**

Terpenes	Compounds	Peak area composition (%)
monoterpene	eucalyptol	21.85
monoterpene	L-fenchone	0.630
monoterpene	L-linalool	0.443
monoterpene	fenchol	0.537
monoterpene	terpinolene	5.395
monoterpene	cyclohexanemethanol	1.677
monoterpene	pinocarvone	2.698
monoterpene	linalool	1.630
monoterpene	longicamphenylone	7.321
monoterpene	$\beta$ -eudesmol	5.620
monoterpene	caryophyllene oxide	3.989
miscellaneous	terpineol	8.187
miscellaneous	bicyclo(2.2.1)heptane-2-ol	5.384
miscellaneous	cyclopropazulen-7-ol	5.014
miscellaneous	3-cyclohexen-1-ol	2.911
miscellaneous	naphthalene	1.679

되는 것으로 Figure 2(b)에서 보여 주고 있다. 그러나 2차 추출 후의 잔액을 추출한 실험결과는 미소한 것으로 나타났다(Figure 2(c)). 그러나 Figure 2(d)에서 보듯이 용매를 10%의 알코올을 이용하지 않고 물을 용매로 사용하였을 경우에 10% 알코올을 용매로 사용한 경우보다 식물추출물의 함유성분에 차이가 큰 것으로 나타났다.

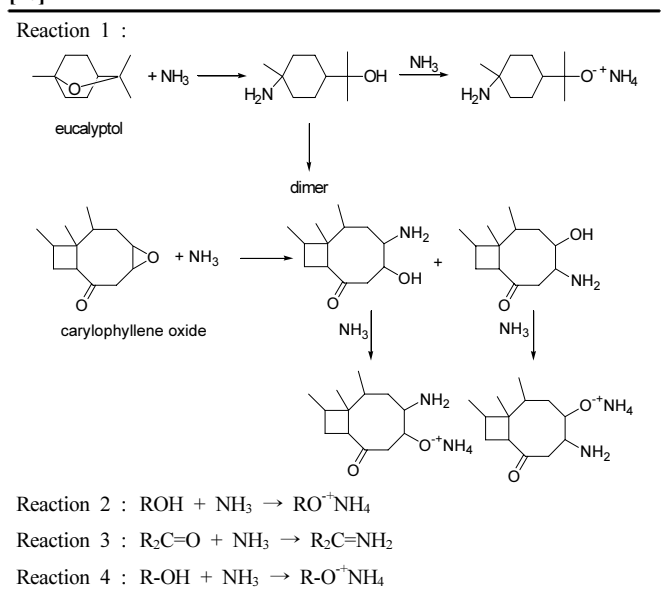
Table 1은 식물추출물의 GC-MS 분석결과를 나타낸 데이터이다. 분석방법은 질량분석기에 의해서 분자량을 알아내고, Figure 2에 나타나듯이 GC-MS의 기기분석 결과에 의해 추출성분의 종류를 정성적으로 규명하는 것이다. 수목에 존재하는 휘발성 성분인 식물정유는 식물의 2차 대사물질로써 다양한 생리활성을 가지고 있다. 본 실험에서 사용된 침엽수에서 추출한 식물정유성분은 알콜 등의 유기용제나 물에 의해서 추출되는 저분자 물질이다. 식물정유 성분은 monoterpene이 대부분이고 sesquiterpene류 및 diterpene류의 성분은 아주 소량인 것으로 나타났다. 특히 monoterpene의 경우에 알코올, 알데히드, 케톤, 에테르, 에스테르, 산 등으로 나눌 수가 있다. 이렇게 하여 실험분석결과 eucalyptol, caryophyllene oxide, linalool, terpineol 그리고 longicamphenylone 등이 확인되었다. 규명된 전체성분을 백분율 중 3% 이하의 소량이 추출된 성분은 fenchol, pinocarvone 등인 것으로 실험결과 나타났다.

GC-MS로 그 조성을 확인해 본 결과, 식물의 대사반응에 의해 생성되는 주요 정유성분들은 monoterpenes인 것을 확인할 수 있었다. Table 1에서 보듯이 monoterpene류 성분들의 전체함량은 51.79% 전후로 나타났고 구성화합성분으로는 eucalyptol이 전체화합물 중 약 21%로 가장 많이 함유되어 있다. diterpene은 rimune 등은 소량 존재하는 것으로 나타났다. 문헌에 따르면 식물의 정유함량은 식물개체의 유전적인 요인 및 환경에 따라 달라질 수가 있다[9].

**3.2. 암모니아가스의 처리**

암모니아가스 제거에 사용되는 식물정유는 반응기구조에 따라 중화반응에 의해 제거된다. 공기 중에 식물정유의 에어로졸 분사는 기화 억제 기능을 추가하여 공기과 혼합되어 들어온 암모니아가스와의 시간, 공간적 교류를 유도하고, 미세화 된 분무는 활성 분자의 운반체

**Table 2. Chemical Reactions of Ammonia Gas with an Essential Oil [10]**



로서 입자가 작을수록 체공시간, 공간을 확보하게 된다. 또한 식물정유의 유체흐름에 따른 확산이 증가하여 식물정유와의 반응성 및 기화성으로 인해 공기 중에 함유된 암모니아가스와의 결합을 쉽게 유도할 수가 있다. 즉, 식물정유 혼합물을 분사할 경우 대부분 암모니아가스와 상호 접촉하여 물리적으로 암모니아 가스를 흡수하여 염기성 화합물 및 물로 중화한다. 또한 비극성 악취분자와 화학적으로 반응하여 가스 상태의 암모니아가스를 이온화시키고 식물정유와 에스테르 화학결합을 통해 중화시킴으로서 암모니아 가스를 제거한다.

구체적으로 설명하면 미세 에어로졸 분무 액층 내에서 물의 이온화 또는 물분자들의 극성화로 인해 물-식물정유의 에어로졸 계면에서 식물정유성분의 functional groups과 악취가스와의 중화반응을 유도하는 것이다. 이들은 차례로 물방울층(water layer)의 외부에 흡수되어 있는 암모니아의 중화에 효과적이다. 일단 micelle 에어로졸이 침강, 분산되어 없어지면서 monoterpene에 의해 hedonic tone의 유쾌한 냄새로 치환된다고 관능검사시 나타났다. 중화메카니즘은 식물정유의 화학구조에서 알코올기, 알데히드기 그리고 에스테르기가 포함되어 있는 경우에 암모니아 가스와 중화반응으로 염을 형성하는 유해가스 제거 메카니즘을 갖는다. Table 1에서 식물정유의 알코올성 성분은 전체 식물정유 성분중에 30% 이상을 차지하는 경우로서 식물정유의 많은 부분을 차지한다.

Monoterpene분자에 epoxide계 화합물 포함되어 있는 eucalyptol, caryophyllene oxide분자는 암모니아와 반응하여 고리열림반응이 진행되며, 이때 생성되는 알코올류는 다시 암모니아에 의해 중화반응을 하여 암모늄염을 형성하게 되며 이 반응식은 Table 2에 나타난 반응식 1과 같다. Monoterpene 및 기타 분자에 알코올(-OH)기가 포함되어 있는 L-linalool, fenchol,  $\alpha, \alpha, 4$ -trimethyl cyclohexanemethanol, borneol,  $\beta$ -eudesmol,  $\alpha$ -terpineol, decahydro -1,1,7-trimethyl-4-methylene-1H-cycloprop[e]azulen-7-ol, 4-terpineol 분자는 암모니아와 중화반응을 하여 암모늄염을 형성하며 중화반응식은 반응식 2와 같다. 상기반응은 중화능력에 의거 이루어진 것이며, 위 식과 같이 연쇄반응의 진행에 따라 암모니아 가스농도를 떨어뜨리게 된다. 반응결과 생성된 일부의 산/염기류는 주위에 있는 염기성과 재반응하여 염과 물로 변한다. 또

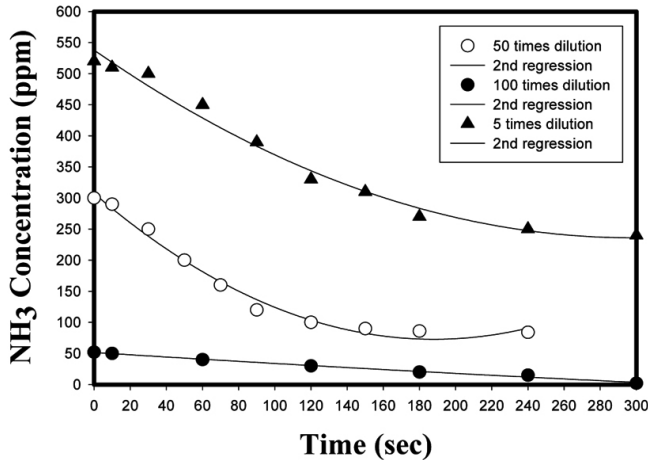


Figure 3. Comparisons of removal efficiencies depending upon initial ammonia gas concentration and dilution ratio of plant extract at 25 °C, pH = 7.0.

한 식물정유 성분 중 Monoterpene분자에는 케톤(C=O)기가 포함되어 있는 데 여기에 해당하는 식물정유는 L-fenchone, camphor, pinocarvone, longicamphenylone 분자로서 이들은 암모니아와 중화반응시 최종적으로 이민(imine)을 형성하며 중화반응식은 Table 2의 반응식 3과 같다.

추출용액에 에스터(-COOR)기가 포함되어 있는 1-bornyl acetate 분자는 암모니아와 중화반응을 하여 아마이드와 알코올을 형성하며 생성된 알코올류는 다시 암모니아에 의해 중화반응을 하여 암모늄염을 형성하게 되며 반응식은 반응식 4와 같다. 이와 같은 암모니아 가스가 식물정유와 어떤 비율로서 공존할 때에 그 혼합물이 무취 또는 거의 무취와 같은 정도로 약해질 수 있다. 이와 같은 배합적 관계가 있는 암모니아 가스가 서로 짝 맞추를 Odor Pair라고 한다. 암모니아 가스의 중화는 취기강도의 경감과 취기질의 개선 즉, 불쾌성이나 혐오성의 제거를 특징으로 하며, 특히 비교적 저농도의 취기대책에 유리하며 경험적으로 서로 조합시켜 분무, 살포 등의 방법으로 유해가스 제거에 적용할 수 있다.

식물정유 추출물을 스프레이 방식으로 분무하는 경우, 악취가스 중 암모니아의 중화반응에 의한 처리효율을 관찰하였다. 식물정유 추출물을 희석하여 암모니아 가스 제거효율에 미치는 영향에 대해 실험을 수행하였다. 식물정유 추출물의 희석비를 5~100배 희석함에 따라 암모니아의 제거효율을 나타낸 실험결과를 Figure 3에 나타냈다. 이때 암모니아의 초기농도들의 값들은 초기 식물정유 추출물의 희석비를 5, 50, 그리고 100배로 하였을 경우이다. 실험결과는 초기 암모니아의 농도가 510 ppm일 경우에 최종적으로 제거효율이 70.6%인 반면에 300 그리고 50 ppm인 경우에 제거효율은 각각 73.3와 95%이었다. 이상의 실험결과를 놓고 볼 때, 식물정유의 제거효율은 초기농도에 따라 크게 변화하며 초기농도가 작을수록 처리효율은 크게 증가하였다. 초기농도가 높은 경우에는 처리효율을 높이기 위해서 식물정유 중화제의 스프레이 분무속도를 증가시키거나 식물정유 추출물의 희석비를 줄이는 방법을 사용하여야 한다.

### 3.3. 황화수소가스 처리

황화수소가 용액 속에 흡수될 때, 흡수속도는 침수이론(Penetration theory)에 따라 다음 식과 같이 나타낼 수가 있다.

$$N_A = 2\sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \frac{P_{A_i}}{H}$$

$t$ 는 가스와 액체의 접촉시간이며  $\frac{\sqrt{D_A}}{H}$ 가 가스와 액체와의 흡수속도를 결정하는 중요한 변수이다[7]. 용존 황화수소의 흡수속도  $N_A$ 는 참고문헌[7]에 따르면 헨리확산계수와 헨리상수의 비는 298 K일 때 물에서보다 에탄올 용매에서 3.67배 높고 메탄올인 경우에는 5.88배가 높다. 그러나 식물추출물에서 황화수소의  $\frac{\sqrt{D_A}}{H}$ 의 값을 얻을 수는 없지만 앞서 언급한 비수용액 용매에서는 황화수소의 용해도가 증가하는 것은 사실이기 때문에 이에 따라 식물추출물은 황화수소의 흡수속도를 증가시키는 데 일정한 정도 기여할 것이다. 또한 수증에서 황화수소의 용해도는 온도에 따라 크게 달라질 수 있으며 온도가 낮을수록 용해도는 크게 증가하여 20와 30 °C을 비교하였을 경우에 20 °C에서 유해가스의 용해도는 3배 이상 증가 되는 것으로 나타났다 [11].

수중에 황화수소는  $H^+$ 와  $HS^-$  또는  $H^+$ 와  $S^{2-}$ 로 해리되고 해리된  $HS^-$ 는 MEA의 아미노염과 반응을 증진시켜 아미노 화합물이 된다. 또한 비극성 악취분자와 화학적으로 반응하여 가스 상태의 황화수소 가스를 이온화시켜서 ( $RR'NH_2 + H_2S \leftrightarrow RR'NH_3^+ + HS^-$ ) 이온화한  $HS^-$ 이온이 식물정유와 에스테르 반응하여 중화반응이 진행된다. 결국 황화수소는 물리적으로 황화수소 가스를 흡수하여 염기성 화합물 및 물로 분해 되어 버린다.

식물추출물 중 식물정유성분 Table 1에 제시한 화학성분에서 모노테르펜류의  $\alpha$ -terpineol 등의 알코올기와 비극성 악취분자가 화학적으로 반응하여 가스 상태의 황화수소를 에스테르 등의 화학결합을 통해 중화(티올 에스테르 형성)시킴으로써 황화수소 가스를 제거한다. 물의 이온화 또는 물분자들의 극성화로 인해 물-식물정유 계면에서 중화반응을 유도하는 것이다. 이들은 황화수소와 악취가스가 식물정유가 갖는 에스테르기와 알코올기와 중화반응하여 이루어진다. 예를 들면, Table 1에서 식물정유의 알코올성 성분을 가지는 성분이 53.2%를 차지하는 데 이들은 황화수소와 중화반응을 하여 설파이드염을 형성한다. 반응결과 생성된 산/염기류는 주위에 있는 염기성과 재반응하여 염과 물로 변하는 연쇄반응의 진행에 따라 황화수소 가스농도를 떨어뜨리게 된다. 이와 같은 황화수소 가스가 식물정유와 어떤 비율로서 공존할 때에 그 반응 화합물이 무취 또는 거의 무취와 같은 정도로 약해질 수 있다.

### 3.4. 황화수소 처리조건 1 : 식물추출물과 MEA배합율의 관계

황화수소 가스 제거에 사용하는 식물정유와 1차 에탄올아민은 중화반응을 한다고 알려져 있다[8]. 흡수탑 내 황화수소의 분사는 질소가스와 혼합하여 입력된 황화수소 가스와 시간, 공간적 교류를 유도한다. 비교적 긴 체류시간에 따라 식물정유의 유체흐름에 따른 확산이 증가하여 식물정유와의 반응성으로 인해 수중에 함유된 황화수소 가스와의 결합을 쉽게 유도할 수가 있다.

Figure 4는 식물추출물만을 사용하는 경우에는 황화수소처리 효율이 최종적으로 20~30%인 것으로 나타났다. 반면, 0.2% (v/v) 아민계열의 2-아미노에탄올을 식물추출물에 첨가하는 경우에 황화수소가스 처리효율은 90% 이상 증가하는 것으로 나타났다. 또한 Figure 5에서 보듯이 황화수소가스의 초기농도가 다른 경우에 처리효율에 상당한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 실험결과는 황화수소가스의 농도가

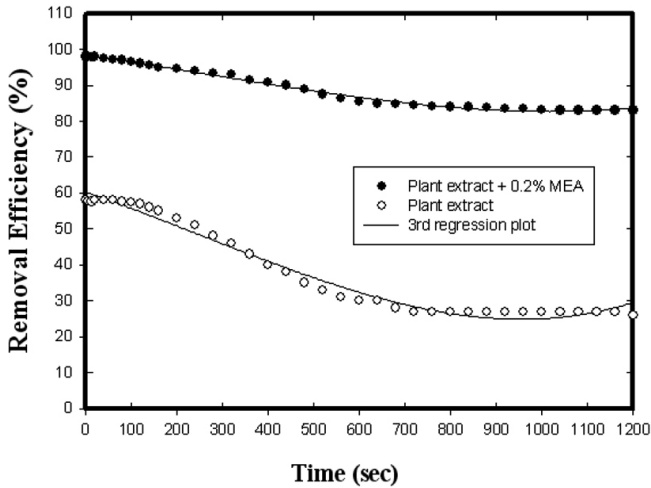
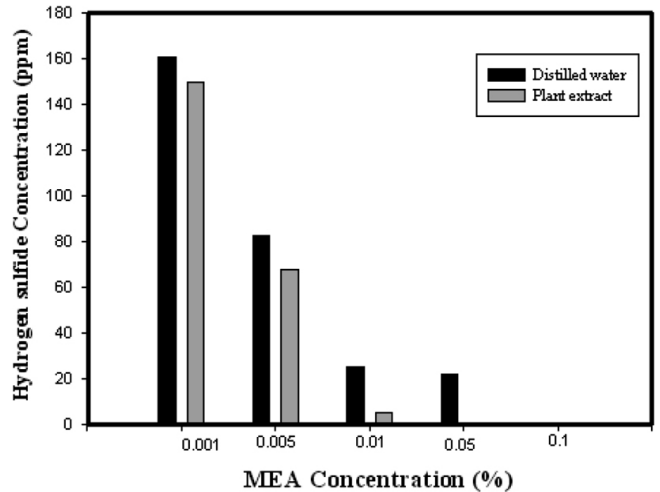


Figure 4. Comparisons of removal efficiencies between plant extract and mixed absorbent at a 220 ppm concentration of H<sub>2</sub>S at 25 °C, pH = 7.2.



(a)

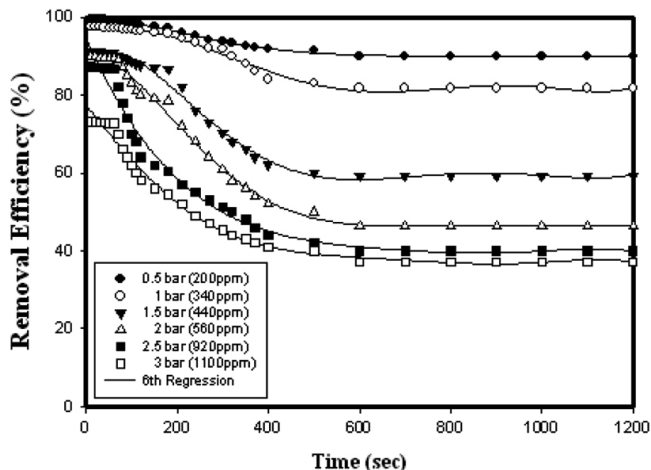
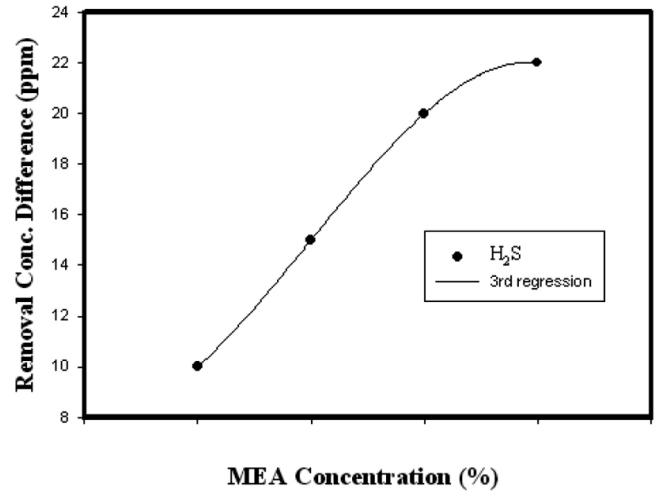


Figure 5. Removal efficiencies of hydrogen sulfide gas according to initial concentration of hydrogen sulfide in the scrubber tower. Experimental conditions were performed with mixed absorbent of 0.1% MEA and explant extract at 25 °C, pH = 7.2.



(b)

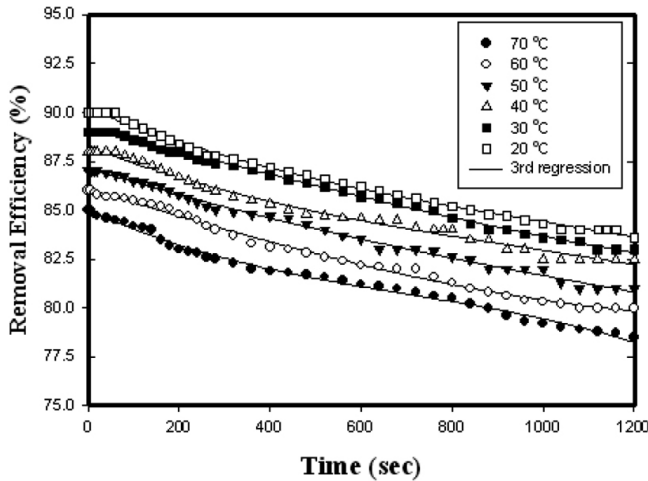
Figure 6. Experimental comparisons between distilled water and plant extract solution (Initial MEA concentration was 200 ppm); (a) Experimental comparisons between distilled water and plant extract solution supplied as a solvent depending upon various MEA concentrations. Initial MEA concentration is 200 ppm and (b) Comparisons of removal differences between distilled water and plant extract solution supplied as a solvent depending upon various MEA concentrations.

200 ppm인 경우에는 처리효율이 90% 이상 나타났다. 그러나 황화수소가스의 초기농도가 1100 ppm로 5배 이상 증가하게 되면 그 처리효율이 40%대로 떨어진다. 결과적으로 황화수소가스의 초기농도가 200 ppm씩 증가하는 경우, 상응하는 처리효율은 10~20% 감소하는 경향이 나타났다. 그러므로 초기 황화수소가스의 농도가 높은 경우에는 식물추출물의 농도를 조절하거나 첨가물을 넣어서 처리효율을 증진시킬 수 있는 방법을 생각하여야 할 것이다.

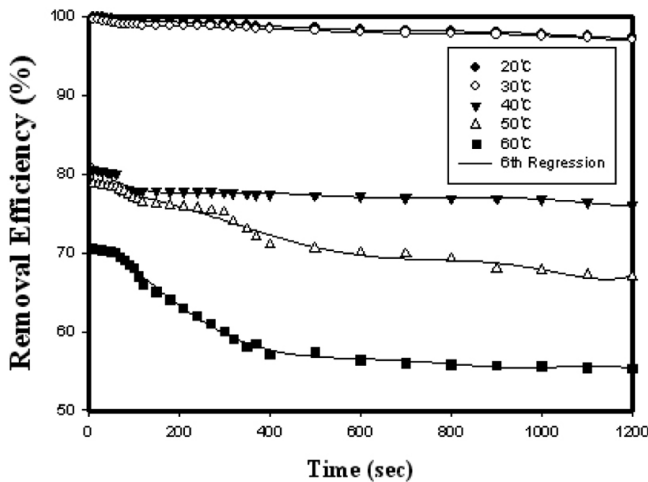
MEA의 농도별 식물추출물의 역할을 비교하기 위하여 MEA 농도에 따른 황화수소가스 제거실험을 수행하였다. Figure 6(a)에서 보듯이 증류수에서 MEA에 따른 제거율을 비교해 보면 MEA가 0.001 wt%일 때 H<sub>2</sub>S는 164 ppm, 0.005 wt%에서는 90 ppm, 0.01 wt%에서는 33.8 ppm, 0.05 wt%에서는 15 ppm, 0.1 wt%에서는 0 ppm으로 0.1 wt%에서 황화수소가스는 모두 제거 되었다. MEA의 농도가 증가함에 따라 제거되는 황화수소가스의 양은 아민과의 황화수소가스와 중화반응으로 제거효율이 높아졌다. 그러나 그 비율은 MEA가 0.001 wt%에서

0.005 wt%로 증가되었을 때는 74 ppm 감소하였으나 0.005 wt%에서 0.01 wt%로 증가되었을 때는 56.2 ppm, 0.01 wt%에서 0.05 wt%로 증가되었을 때는 18.8 ppm, 0.05 wt%에서 0.1 wt%로 증가하였을 때는 15 ppm 감소되었다. 이는 MEA의 농도에 따라 황화수소가스의 제거율은 높아지나 일정농도 이상에서는 감소폭이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 또 다른 방법으로 증류수 대신 식물추출물을 사용하는 경우에서도 비슷한 경향을 보였으나 MEA농도 증가에 따른 황화수소가스 처리효율은 증류수와 비교하여 크게 증가하는 것을 보여 주고 있다(Figure 6(a)). 예를 들면, 식물추출물을 첨가하는 경우에 0.01% MEA농도 이상에서 황화수소가스는 거의 제거되는 것으로 나타났다.

결론적으로 용매를 증류수 대신에 식물추출물을 이용하는 경우에 MEA의 농도가 높아짐에 따라 제거되는 양이 증류수에서 보다 식물추출물에서 제거되는 양이 더 증가하는 경향을 보였다. 이를 Figure



(a)



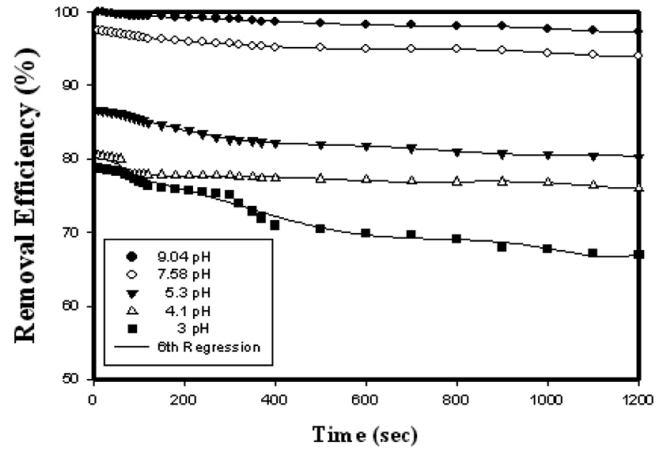
(b)

Figure 7. Removal efficiencies of odorous gas depending on operating temperature; (a) Removal efficiencies of ammonia gas depending on temperature. Experimental conditions were performed with explant extract (5 times dilution) at pH = 7.2 and initial concentration of ammonia gas is 300 ppm and (b) Removal efficiencies of hydrogen sulfide gas depending on temperature. Experimental conditions were performed with mixed absorbents of 0.1% MEA and explant extract at pH = 7.2 and initial concentration of hydrogen sulfide gas is 200 ppm.

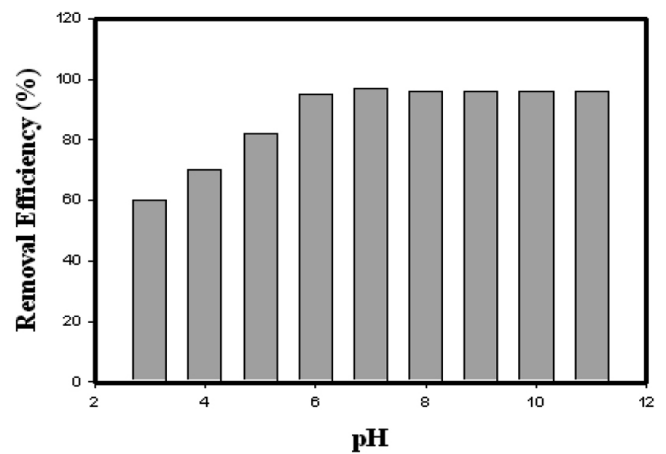
6(b)에 나타내었다. 일반적으로 복합흡수제의 MEA와 같은 아민계열의 흡수제는 황화수소와의 흡수능이 식물정유추출물보다 높지만 MEA의 농도가 높을수록 증류수에서 보다 식물정유추출물에서 처리효율이 높아지는 것은 황화수소가 아민염과의 반응으로 생성되는 부산물과 식물정유추출물의 작용기와의 연쇄반응으로 반응이 촉진되는 것을 나타낸다.

3.5. 악취가스제거를 위한 적정조건 : 온도와 pH의 적정성

Figure 7(a)에서 보듯이 온도의 안정성 연구의 경우에, 온도가 20~70 °C에서 최적의 온도조건을 결정하기 위해 온도가 상승하는 경우에 처리효율은 감소하는 것으로 나타났다. 기술문헌 [10]에 따르면 온도가 최적온도에서 10 °C씩 증가하는 경우에 암모니아 가스의 용해도 상수는 온도에 반비례하는 것으로 보고되고 있다. 이로 인해 암모니



(a)



(b)

Figure 8. Removal efficiencies of odorous gas depending on operating pH. (a) Removal efficiencies of hydrogen sulfide gas depending on pH. Experimental conditions were performed with mixed absorbents of 0.1% MEA and explant extract at 25 °C and initial concentration of hydrogen sulfide gas is 200 ppm and (b) Removal efficiencies of ammonia gas depending on pH. Experimental conditions were performed with explant extract (5 times dilution) at 25 °C and initial concentration of ammonia gas is 300 ppm.

아 가스의 처리효율은 온도증가에 따라 감소하는 것으로 나타났다.

또한 Figure 7(b)에서도 황화수소가스의 제거효율에 미치는 온도영향 실험을 수행하였다. 20~40 °C의 조건에서 최적의 온도조건을 찾기 위한 실험 결과, 온도 상승에 따라 처리효율이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 앞서 언급한 암모니아가스에서와 같이 가스의 용해도는 온도가 높아지면 감소하여 제거율이 저하된다. 특히 온도가 최적온도에서 10 °C씩 증가하는 경우에 처리효율은 현저히 감소하는 것으로 나타났다. 이는 알카놀 아민에 대한 황화수소가스의 흡수반응은 발열 반응으로 반응속도 상수가 온도 상승이 커지면 아레니우스 식에 의해 반응속도가 감소하기 때문에 용해도 감소와 반응속도 감소로 인해 황화수소가스 제거율이 감소하는 경향이 나타난다.

혼합흡수용액을 이용한 pH 변화에 의한 제거효율은 황화수소 가스와의 반응 상태에서 수용액의 pH를 조절하는 조건으로 실험을 수행하였다. 그 결과 Figure 8(a)에서 보듯이 pH가 낮은 약산의 경우, pH가 증성인 조건보다 제거효율이 감소하였다. 더욱이 pH가 7 이상 알카리

용액에서는 pH가 약산성인 경우보다 제거효율이 증가하였다. 이 같은 경우는 흡수제와 황화수소가스의 중화반응을 유도하기 위해 알칼리성으로 pH가 높기게 되면 OH<sup>-</sup>의 증가로 용해도가 증가하고 이로 인해 화학적 중화반응이 일부 진행하므로 처리효율이 더욱 증가한다. 반대로 약산인 경우에는 흡수제의 이온화 화학반응이 H<sup>+</sup>의 증가로 중화반응을 위한 평형이 잘 이루어지지 않는다. 따라서 pH가 중성인 경우보다 처리효율이 떨어진다. 그러므로 pH가 중성인 경우 흡수제와 황화수소 가스와의 중화작용에 영향을 주므로 결국 Figure 8에서와 같이 황화수소 가스의 제거효율은 95% 이상을 보인다.

그러므로 Figures 7(b)와 8(a)는 최적온도 및 최적 pH조건에서 황화수소 가스의 제거효율이 빠른 시간에 98%에 도달함을 알 수가 있다. 본 연구에서 온도와 pH의 조절로 식물추출물과의 중화반응에 영향을 미쳐 제거효과에 효과적임을 입증하였다.

식물정유추출물을 이용한 pH 제거효율은 암모니아 가스의 아래 반응 상태에서 수용액의 pH를 달리하여 실험을 수행하였다. 그 결과 Figure 8(b)에서 보듯이 pH가 낮은 약산의 경우는 pH가 중성인 경우에서보다 제거효율이 감소하였다. 이 같은 경우는 식물정유추출물을 중화하기 위해서는 pH가 중성인 경우에 반응식(NH<sub>3</sub>(g) + H<sub>2</sub>O ↔ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>)과 같이 알칼리이온과 암모늄 이온 상태로 평형을 이루면서 상존하게 된다. pH가 알칼리성으로 높기게 되면 OH<sup>-</sup>의 증가로 NH<sub>3</sub>의 용해도가 증가하고 이로 인해 화학적 중화반응이 일어난다. 반대로 약산인 경우에는 친핵도(nucleophilicity)가 감소하여 식물정유의 중화반응을 못하게 되어 오히려 처리효율이 떨어진다. 결국 Figures 7과 8에서와 같이 암모니아 가스의 제거효율은 최대 적정조건을 갖게 되면 최적온도 및 최적 pH조건에서 암모니아 가스의 제거효율이 빠른 시간에 98%에 도달함을 알 수가 있다.

#### 4. 결 론

본 논문은 복합흡수제를 이용하여 유해가스를 처리하기 위해 식물정유의 주요구성성분을 파악한 식물정유로 황화수소의 처리효율을 규명하고자 하였다. 또한 복합흡수제와 황화수소 가스에 의한 제거반응을 위한 적정조건을 분석하였으며 그 결과는 아래와 같이 요약 할 수 있다.

1) 악취가스 중 암모니아 가스는 식물정유 추출물과 중화반응에 의해 처리될 수 있음을 나타내었다. GC-MS분석에 의한 식물정유 추출물의 성분 중 식물정유의 화학구조는 알코올기, 옥사이드기, 에스터기가 관여하는 것으로 나타났다. 스프레이 실험결과에서 중화반응으로 암모니아가스가 제거되는 메카니즘은 앞서 언급한 화학작용기와 암모니아 가스의 중화반응에 의해 염을 형성하여 제거되는 과정을 갖는다.

2) 암모니아가스 제거효율은 식물정유 추출물의 희석비와 초기 암모니아가스 농도 등에 따라 달라질 수가 있음을 알 수 있었다. 실험결과는 식물정유 추출물의 희석비와 스프레이 분무속도 그리고 초기 암모니아가스 농도를 최적으로 조정하였을 경우에 최대 95%의 제거효율을 얻을 수가 있었다.

3) 암모니아가스를 제거하는 중화반응의 경우, 온도와 pH에 따라 처리효율이 크게 달라졌다. 온도는 높은 온도보다는 낮은 온도에서 제거효율이 증가하였고, 최적의 온도와 pH조건에 의해 거의 95% 이상 제거되었다.

4) 황화수소가스는 식물정유의 화학구조에서 알코올기, 알데히드기, 에스터기 등이 중화반응에 관여한다. 실험결과 앞서 언급한 화학작용기가 포함되어 있는 경우에 아민계열의 2-아미노에탄올 및 식물정유의 복합흡수제와 황화수소 가스와의 중화반응으로 염을 형성하여 유해가스 제거효율이 98%에 도달한다.

5) 황화수소가스를 제거하는 중화반응의 경우에 온도와 pH에 따라 처리효율이 크게 달라졌다. 높은 온도보다는 낮은 온도에서 제거효율이 거의 98% 이상 나타났다. 적정 pH는 중성영역에서 비교적 처리효율을 확인하였다.

6) 황화수소가스의 처리효율은 초기농도에 따라 처리효율이 크게 차이가 나타났다. 황화수소의 초기농도가 1100 ppm 이상인 경우에 처리효율은 40%로 나타났다. 반면, 240 ppm 이상인 경우에는 10 min 이내에 황화수소 가스 처리 효율이 90% 이상 처리되는 것으로 나타났다.

#### 감 사

본 연구를 위해 도움을 준 한양대학교 홍윤주양, 박영은양 협조에 감사하며 연구에 도움을 준 한국환경산업기술원에 감사드립니다. 2010년 대전대학교 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. C. Chang and N. Shin, Treatment of Toxic Gas, 132, Dongwha Press, Seoul (1998).
2. Y. Park, *J. Indoor Environ Sci.*, **2**, 54 (2007).
3. N. Abatzoglou and S. Boivin, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, **3**, 42 (2009).
4. Y. Park, *J. Environ. Health Sci.*, **13**, 7 (2004).
5. J. Yang, B. Kang, T. Kim, C. Hong, W. Seo, and M. Choi, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **17**, 357 (2002).
6. Y. Park, *J. Biotechnol. Bioeng.*, **22**, 151 (2007).
7. S. Sartori, W. Ho, D. Savage, and G. Chludzinski, *Sep. Purif. Methods.*, **16**, 171 (1987).
8. E. Soda, Z. Han, and H. Matzuyama, *AIChE J.*, **31**, 1297 (1985).
9. T. Kim, H. Park, and S. Kim, *Korean J. Environ. Eng.*, **22**, 651 (2000).
10. M. Han, Personal Communication (2005).
11. D. Green, Perry's Chemical Engineers Handbook, 8th Ed., 232, McGraw Hill, New York (2008).