

Article

https://doi.org/10.7745/KJSSF.2017.50.6.615  
pISSN : 0367-6315 eISSN : 2288-2162

# Ammonia and Hydrogen Sulfide Removal from Swine House Exhaust Air Using a Dip Injection Wet Scrubber

Myeongcheol Shin, Seunghun Lee, Jisoo Wi, and Heekwon Ahn\*

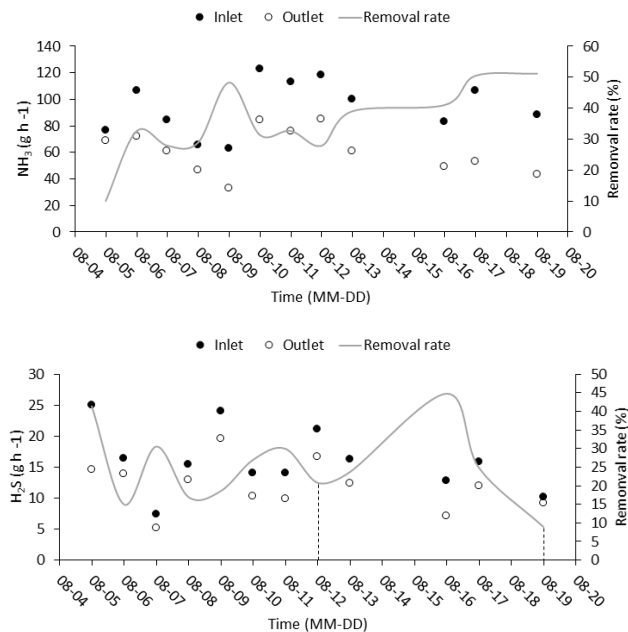
Department of Animal Biosystems Science, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

\*Corresponding author: hkahn@cnu.ac.kr

## ABSTRACT

**Received:** October 22, 2017**Revised:** November 16, 2017**Accepted:** November 16, 2017

This study was conducted to evaluate the odor reduction efficacy of the dip injection wet scrubber (DIWS) using tap water as washing fluid. The  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}_2\text{S}$  removal efficiency of 7 day batch operated DIWS was evaluated twice over a total of 14 days of experiment. The  $\text{NH}_3$  removal efficiency ranged from 26 to 37%. The  $\text{H}_2\text{S}$  removal efficiency was between 22 and 30%. The pH of the washing fluid maintained below 8 and the  $\text{NH}_4^+$  concentration tended to keep constant around 350 ppm after 5 days of washing-fluid replacement. Therefore, the 5-day washing fluid replacement interval is more preferable than the 7-day interval. The  $\text{NH}_4^+$  concentration and the electrical conductivity (EC) showed a high correlation. The EC measurement can be used as an alternative to conventional  $\text{NH}_4^+$  concentration measurement method for real time monitoring of washing fluid condition.

**Keywords:** Dip injection wet scrubber, Odor, Ammonia, Hydrogen sulfide

The ammonia and hydrogen sulfide average removal efficiencies of dip injection wet scrubber ranged from 26% to 37% and from 22% to 30%, respectively.



## Introduction

정부는 2005년 악취방지법을 제정하여 악취관리지역 지정 및 악취배출시설 사업장의 악취방지계획을 수립 하고, 축산 악취관리 및 악취관리 기술개발 추진 등의 악취 방지를 위한 노력을 해오고 있다. 그러나 악취방지법 제정 이후에도 악취 관련 민원은 매년 증가하여 '05년 4,302건에서 '12년 9,941건으로 연평균 약 15% 증가하는 추세를 보였으며, 비규제대상시설 중 규모미만의 악취배출원 악취민원현황 분석에서 축산 시설이 약 62%로 가장 큰 비율을 차지하고 있다.

외국의 경우 일본은 1971년 악취통제법을 제정하여 ‘악취 지수’를 정의하고 이를 근거로 악취배출 사업장을 규제 해오고 있다 (Higuchi et al., 2007). 일본은 우리나라 보다 먼저 악취 방지를 위한 노력을 해오고 있음에도 불구하고 매년 10,000~25,000건의 악취관련 민원이 발생되고 있다 (Heo, 2008). 유럽의 경우 대표적인 지정악취물질인 NH<sub>3</sub> 발생량의 92%는 축산업과 비료산업 등 농업분야에서 기인되며, 가축분뇨에 함유된 질소의 약 25%는 NH<sub>3</sub> 형태로 휘산된다고 보고된 바 있다 (Jos Botermans, 2010). 미국의 경우 악취 관련 민원 중 양돈분야에서 발생하는 민원의 비율은 22%며, 그 중 52%는 분뇨를 농지에 살포하는 과정에서 발생되고, 17%는 돈슬러리를 저장조에 저장하는 과정에서 발생된다고 한다 (Lemay, 1999). 이와 같이 전 세계적으로 악취 문제가 대두되고 있으며 특히 축산분야에서 발생하는 악취는 산업 전분야의 악취 민원 중 큰 비중을 차지하고 있다.

국내에서는 양돈분야 악취저감을 위해 사육 단계별 사료 내 질소 함량 조절, 미생물제 급여, 슬러리 피트 내 환경개선제 살포, 돈사 피트 내 액비재순환, 바이오필터, 바이오커튼 및 이산화염소 처리, 습식세정탑, 돈사 주변 식재 조성 등의 방법을 사용하고 있다. 바이오필터는 약 90% 이상의 NH<sub>3</sub> 및 H<sub>2</sub>S의 제거효율이 있는 것으로 보고된 바 있다 (National Institute of Animal Science, 2015). 습식스크러버에는 벤츄리식, 제트식, 싸이클론식, 충전재식 등이 있으며 일반적으로 압력손실이 낮은 벤츄리식과 충전재식 스크러버가 현장에서 많이 이용되고 있다. 그 중 충전재식 스크러버는 pH 3의 조건에서 90%이상의 NH<sub>3</sub> 제거효율을 보여 축산악취 저감에 매우 주효한 방법으로 인식되고 있다 (Han et al., 2007).

국외에서는 국내와 유사한 방식의 악취저감시설들이 이용되고 있을 뿐만 아니라 국내에 아직까지 도입되지 않은 슬러리 피트 냉각, 자외선 처리 등의 방법들도 널리 이용되고 있기도 하다. 네덜란드, 독일 및 덴마크에서는 악취 저감 방법으로 습식 스크러버를 많이 이용하고 있다. 악취저감시설별 악취저감효율로 분뇨를 냉각하는 방식의 악취저감 시설은 최대 50%의 악취 저감효율이 있는 것으로 보고되었으며, 배가스 세정을 통한 악취저감 효율은 바이오스크러버가 최대 70%, 화학스크러버가 최대 96%의 성능을 보이는 것으로 보고된 바 있다 (Melse and Ogink, 2005; Jos Botermans, 2010; Lin et al., 2014).

습식 스크러버를 이용한 악취저감시설 중 침액식 스크러버는 초미세기포를 발생시켜 기-액 접촉 효율을 높인 것이 특징이며, 철강산업의 산세조 공정에서 발생하는 염화수소 제거 (Kim et al., 2015b), 음식류폐기물 처리장에서 발생하는 악취 저감 (Kim et al., 2015a), 고농도 암모니아 폐수 탈기 처리 (Jung and Jung, 2016) 등에 사용되고 있으나 축산분야에는 적용된 사례가 없다.

본 연구는 경시별로 침액식스크러버의 NH<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>S의 제거 효율 및 세정수 성분을 평가해 세정수로 물을 이용하는 침액식 스크러버를 돈사에서 발생하는 악취저감용으로 사용할 수 있는지 여부를 판단하기 위한 목적으로 수행되었다.

## Materials and Methods

**조사대상 양돈농가** 본 연구에서 조사한 양돈농가는 돼지 2,600두를 사육하는 무창돈사(육성돈사, 비육돈사)로서 돈사내부로부터 배출되는 가스를 침액식 스크러버를 이용하여 처리하고 있었다. 돈방(172 m<sup>2</sup>) 당 지름 50 cm 크기의 4개 환기팬이 악취 배출용으로 사용되고 있었으며, 무창돈사 내 분뇨는 슬러리시스템(슬러리 피트 깊이 90 cm)을 이용해 수집되며, 슬러리 피트에 저장된 분뇨는 2주 간격으로 수거돼 분뇨저장조 및 액비화시설로 배출되는 형태로 분뇨관리가 이루어졌다.

**침액식 스크러버** 특수 설계된 세립분산 장치를 이용해 수중에서 초미세기포를 발생시켜 배가스와 물의 접촉을 극대화하는 침액식 스크러버를 이용해 본 연구는 수행되었다. 침액식 스크러버는 기존의 충전식 습식 세정 장치에 비해 초기 투자비용과 운전비용이 적게 드는 장점이 있다고 보고된 바 있다(Kim et al., 2015b). 본 연구에서는 침액식 스크러버의 세정액으로 물을 사용하였으며 실험 초기에 1 m 깊이로 총 7 ton의 물을 충전하였다. 침액식 스크러버에 유입되는 가스는 350 CMM의 유량으로 포집(포집압력: 400 mmAq) 되었으며, 세정액은 7일 간격으로 교체해 주었다. 특이사항으로는 야간에 주변 소음민원으로 인해 22시부터 익일 06시까지의 가동을 중지하였다. Fig. 1은 침액식 스크러버의 구조 및 배가스 흐름도를 나타낸다.

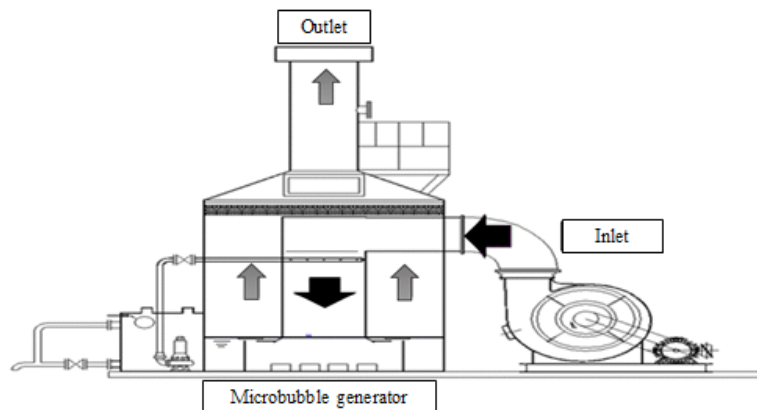


Fig. 1. Dip injection wet scrubber structure and exhaust gas flow.

**시료채취 및 악취 측정장치** 본 연구는 세정수 교체일 기준으로 7일 간격으로 1차, 2차로 나누어 총 14일간 수행되었다. 악취저감효율을 평가하는 방법에는 악취 성분 분석, 직접관능법, 공기희석관능법 등이 있다. 많은 나라에서 주시험법으로 공기희석관능법을 활용하고 있는 실정이며 이를 부지경계선과 배출구에 적용하고 있다. 그러나 공기희석관능법은 많은 인력과 시간이 소요될 뿐만 아니라 실시간 모니터링이 불가능하다는 문제점이 있다. 이러한 문제는 개별악취물질의 농도를 악취 물질에 반응하는 센서를 통하여 측정함으로써 해결할 수 있으며, 센서를 통한 측정방법은 소요 인력과 시간을 단축시키고 실시간 모니터링이 가능하다는 장점이 있다. 축산업에서 발생하는 대표적인 지정악취물질 중 NH<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>S는 악취강도와 상관성이 높으므로( $R^2 = 0.9676$  이상) 본 연구에서는 실시간으로 모니터링하기 위한 표적물질로 NH<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>S를 선정하였다(Han and Park, 2012). 본 연구에서 구축한 실시간 암모니아, 황화수소, 포집량 자동 측정장치 구성 및 시료 채취지점은 Fig. 2와 같다.

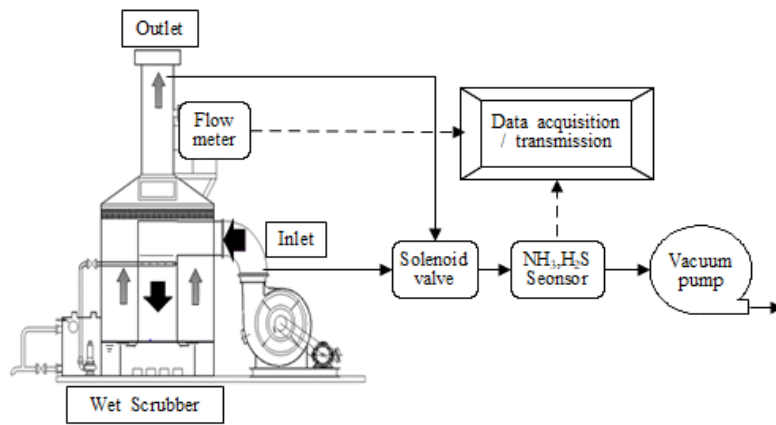


Fig. 2. Sampling point and odor measurement system.

암모니아 및 황화수소를 측정하기 위한 가스센서에 대한 정보는 Table 1에 소개하였으며, 암모니아와 황화수소에 대한 분해능은 각각 4 ppm, 0.5 ppm이며, 측정 가능한 범위는 각각 0~1000 ppm, 0~50 ppm이다. 또한, 탈취 시설의 배출가스 유량을 측정하기 위해 피토펙압관 (MODEL 160-24)을 탈취탑 최종 배출부에 설치하고 트랜스미터 (MODEL MS-111, Measuring range 0~45.5 m/s)를 연결하여 유량을 측정하였다.

Table 1. NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S measurement sensor specifications.

Sensor	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S
Model	Compact gas sensor NH <sub>3</sub> /CR-1000	Compact gas sensor H <sub>2</sub> S/C-50
Sensor type	Electrochemical	
Measuring range (ppm)	0 - 1000	0 - 50
Resolution (ppm)	4	0.5

**세정수 수질 분석** 본 연구 수행 중 채취한 침액식 스크러버의 세정수 시료는 분석 시까지 4°C에서 저장되었다. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 농도는 세정수 시료를 30분동안 3500 rpm으로 원심 분리 후 Gallery™ analyzer (Thermo Scientific)를 이용해 분석하였다. pH와 EC는 복합 유리 전극과, DuraProbe conductivity cells 013605MD가 장착된 Digital pH-EC meter (Thermo Scientific, Orion 4 Star pH Conductivity Benchtop Meter)를 사용하여 측정하였다.

**통계분석** Origin Pro software (Origin-Lab, version 8.1)을 사용하여 일원배치분산분석 (One way ANOVA)을 하였으며 사후검정으로 Tukey test를 실시하여 탈취 전·후 NH<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>S농도 및 배출량을 비교하여 침액식 스크러버의 약취 탈취 효율을 평가하였다 ( $p < 0.05$ ).

## Results and Discussion

**암모니아 제거 효율** Table 2는 배출가스의 탈취 전·후 암모니아의 농도 및 휘산률, 제거효율을 정리한 것이다. 1차 실험 시 평균 탈취 효율은 26.1%, 2차 실험 시 평균 탈취 효율은 36.9%로 평가되었다 ( $p < 0.05$ ). 약취방지법상의

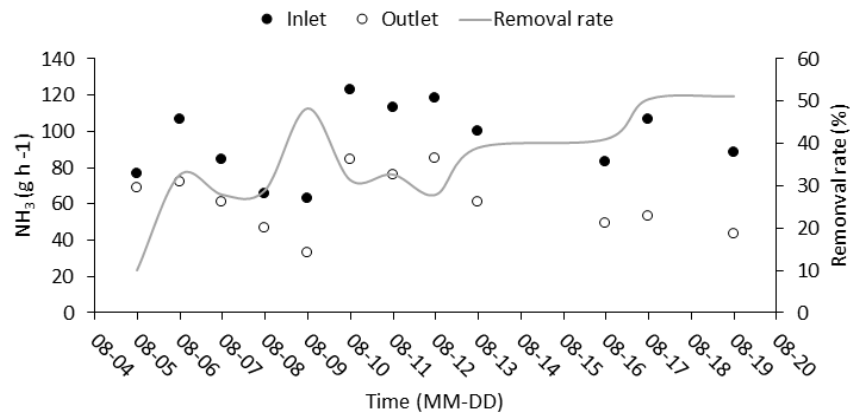
배출허용기준은 기타지역의 부지 경계선 기준 1 ppm이며, 전체 실험 기간 동안 배출구에서 기준치 5배 이상의 농도가 검출되어 기상상황에 따라 악취방지법상의 배출허용기준을 초과 할 수 있는 결과를 보였다.

**Table 2.** Concentration and emission rate of NH<sub>3</sub> before and after Deodorization (Mean±S.D.).

NH <sub>3</sub>	1st exp.		2nd exp.	
	Concentration (ml m <sup>-3</sup> )	Emission rate (g h <sup>-1</sup> )	Concentration (ml m <sup>-3</sup> )	Emission rate (g h <sup>-1</sup> )
Inlet	7.8 ± 2.1 <sup>a†</sup>	83.3 ± 49.3 <sup>a</sup>	8.6 ± 1.8 <sup>a</sup>	139.8 ± 94.2 <sup>a</sup>
Outlet	5.6 ± 2.0 <sup>b</sup>	61.6 ± 49.9 <sup>b</sup>	5.3 ± 1.5 <sup>b</sup>	88.2 ± 72.5 <sup>b</sup>
Removal rate (%)	26.1		36.9	

<sup>†</sup>a, b: Means different superscripts in the same column of each group are significantly different ( $p < 0.05$ ).

세정수의 악취 물질 흡수능은 침액식 스크러버의 처리효율에 결정적인 영향을 미친다. 따라서 세정수의 교체가 이루어 졌던 8월 5일, 8월 12일을 기점으로 악취저감효율의 변화가 있을 것이라 예상되었으나, 세정수 교체 시기와 관계 없이 탈취 효율은 20~50% 수준을 꾸준히 유지하였다 (Fig. 3). 본 연구 결과 세정수를 물로 이용할 경우에는 최대 50% 수준의 암모니아 저감 효율을 나타내었다. 보다 나은 암모니아 제거 효율을 위해서는 세정수를 물에서 약액으로 전환할 필요가 있다고 판단된다.



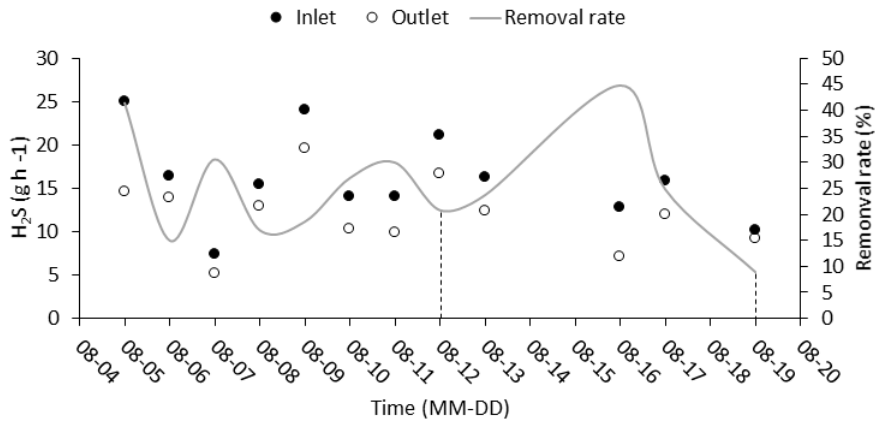
**Fig. 3.** Daily average NH<sub>3</sub> emission and removal rate changes of before and after deodorization.

**황화수소 제거 효율** 황화수소 제거 효율은 1차 실험 기간 평균 29.5%, 2차 실험 기간 평균 21.8%로 평가되었으나 배출량을 기준으로 제거효율을 산정 할 때, 통계적으로 유의한 결과를 보이지는 않았다 ( $p > 0.05$ ). 배출구에서 측정된 황화수소 농도는 1.0~1.1 ml/m<sup>3</sup>로 악취방지법상의 배출허용농도인 0.02 ppm의 50배 이상의 농도가 검출 되었다 (Table 3). 황화수소 제거 효율은 암모니아와 마찬가지로 세정수 교체 여부에 따라 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 세정수 교체 시기와 무관하게 황화수소 제거효율은 10~45% 수준을 유지하였다 (Fig. 4). 본 연구에서 평가한 침액식 스크러버의 암모니아 및 황화수소 제거율은 50% 이하로 낮은 처리효율을 보였으므로 안정적인 악취저감효율을 달성하기 위해 세정수를 약액으로 전환하는 등의 개선방안을 마련할 필요가 있다.

**Table 3.** Concentration and emission rate of H<sub>2</sub>S before and after deodorization. (Mean±S.D.)

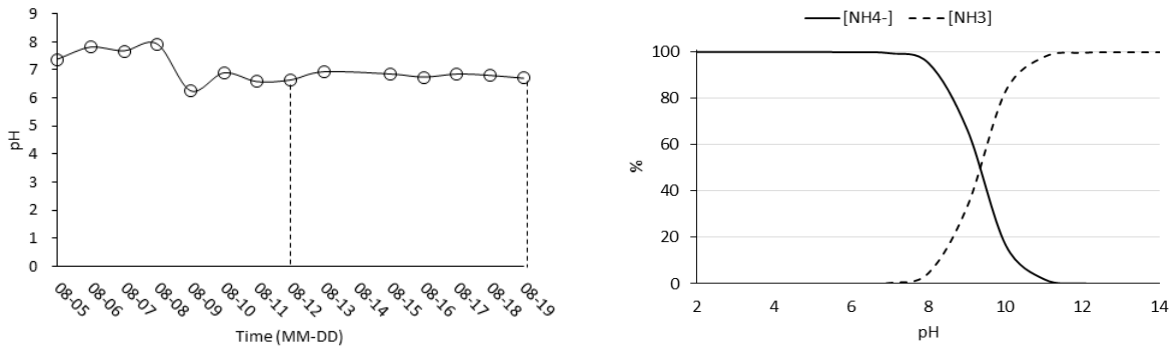
H <sub>2</sub> S	1st exp.		2nd exp.	
	Concentration (ml m <sup>-3</sup> )	Emission rate (g h <sup>-1</sup> )	Concentration (ml m <sup>-3</sup> )	Emission rate (g h <sup>-1</sup> )
Inlet	1.3 ± 0.9 <sup>a</sup>	23.6 ± 25.6	1.4 ± 1.0	31.0 ± 24.3
Outlet	1.0 ± 0.8 <sup>b</sup>	16.6 ± 22.9	1.1 ± 0.9	24.3 ± 23.0
Removal rate (%)	29.5		21.8	

<sup>†</sup>a, b: Means different superscripts in the same column of each group are significantly different (*p* < 0.05).



**Fig. 4.** Daily average H<sub>2</sub>S emission and removal rate changes of before and after deodorization.

**세정수 분석** 세정수의 pH는 암모니아 제거에 큰 영향을 미친다. 암모니아는 pKa 값이 9.25 (25°C기준)으로 pH 9.25에서 NH<sub>3</sub>와 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>의 비율은 1:1이며, pH 7에서는 0.5%가 NH<sub>3</sub>로 존재하고 pH 8에서 약 5%까지 급격히 증가하여 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온농도 300 ppm에서는 6 ppm의 암모니아가 탈기된다. 따라서 세정수의 pH를 7 이하로 유지시키는 것이 필요하다. 본 실험에서는 실험 초기 4일간 pH 7~8을 유지하였으나 그 이후에는 pH 7 이하로 유지한 것으로 보아 암모니아 탈기에 의해 악취저감효율이 감소하는 현상은 적은 것으로 사료된다 (Fig. 5).



**Fig. 5.** pH change of cleansing water and ionization tendency of ammonia.

세정수의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>농도는 세정수 교체 후 150 mg/L 이하의 농도를 보였으며, 최대 350 mg L<sup>-1</sup>까지 증가한 후 평형에 도달한 것으로 판단된다. 침액식 스크러버로 유입된 암모니아 양과 유출된 암모니아 양의 차이만큼 세정수에 흡수되



었다고 가정 할 때, 세정수에 누적된 암모니아 양은 산술적으로 최대 600~700 mg/L로 사료된다. 암모니아 누적량과 세정수의  $\text{NH}_4^+$  농도의 차이는 지속적인 폭기로 인한 소량의 Free ammonia 탈기와 질산화 등의 요인이 작용하여 발생한 것으로 추정되며 적정 세정수 교체시기는  $\text{NH}_4^+$  농도 기준으로 350 mg/L에 도달하는 시점인 세정수 교체 후 5일 후가 적합할 것으로 판단된다 (Fig. 6).

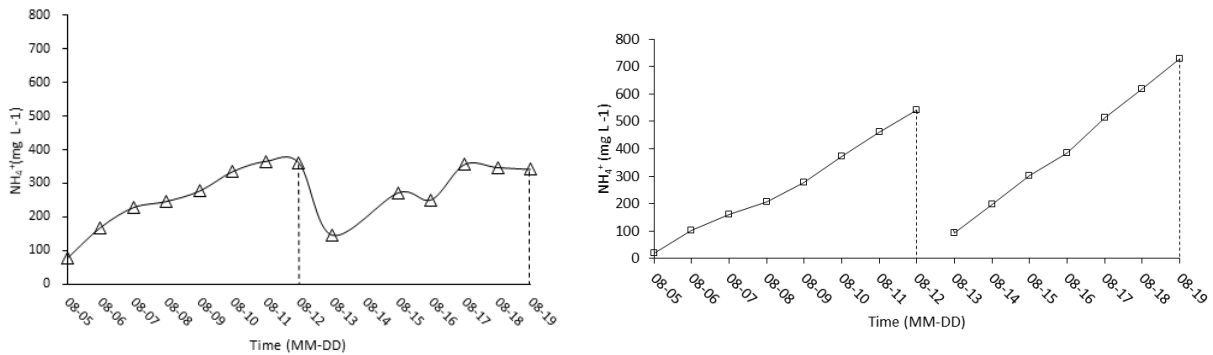


Fig. 6. Changes of ammonia concentration and cumulative ammonia absorption in cleansing water.

전기전도도는 용액 내의 TDS (Total dissolved solids)를 반영하며, 측정이 간편하고 실시간 모니터링이 가능한 지표이다. 본 실험에서  $\text{NH}_4^+$  농도와 전기전도도는 높은 상관관계를 보인 것으로 보아 전기전도도 측정만으로 세정수의  $\text{NH}_4^+$  농도를 예측할 수 있다고 본다 ( $r^2 = 0.99$ ). 전기전도도 측정은 실시간으로 세정수에 흡수된 암모니아 농도를 예측하고 이를 바탕으로 세정수 교체 시점을 결정하는데 매우 실용적인 방법이 될 것으로 예상된다 (Fig. 7).

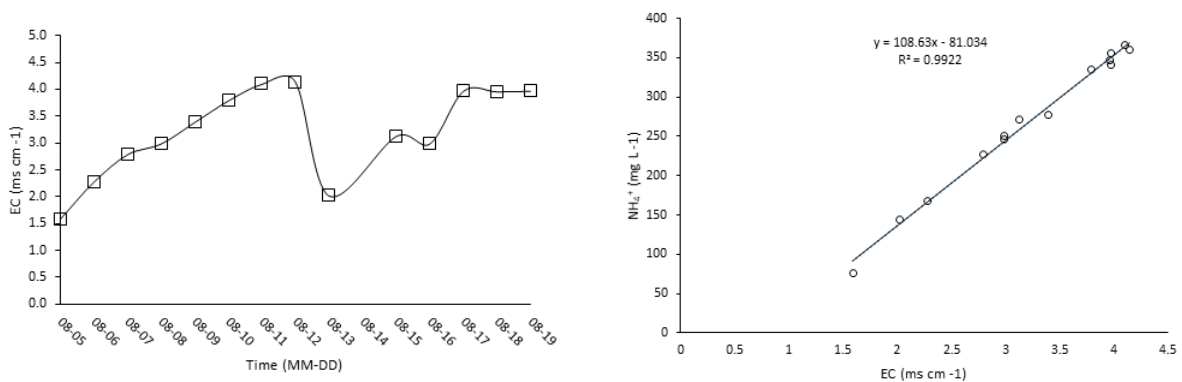


Fig. 7. Electrical conductivity(EC) change of cleaning water and ammonium ion concentration-EC correlation.

## Conclusions

본 연구는  $\text{NH}_3$ 와  $\text{H}_2\text{S}$ 를 실시간 측정하여 돈사에 설치된 약취저감시설 중 세정수로 물을 이용하는 침액식 스크리버의 약취 저감 효율을 평가하기 위해 수행되었다. 세정수로 물을 이용한 침액식 스크리버의 돈사 암모니아 저감 효율은 약 30% 내외였으며 ( $p < 0.05$ ), 황화수소 저감효율은 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다 ( $p > 0.05$ ). 따라서 돈사의 약취저감 효율을 개선하기 위해서는 세정수를 물에서 약액으로 전환하는 것이 바람직하다고 본다. 또한 세정

수의 교체 주기는  $\text{NH}_4^+$  농도를 기준으로 5일이 적합하며,  $\text{NH}_4^+$  농도와 전기전도도간의 상관도가 높으므로 ( $R^2 = 0.9922$ ) 간단한 전기전도도 측정만으로 세정수의 상태를 알 수 있으므로 이를 이용하여 세정수 교체 주기 설정이 가능할 것으로 사료된다.

## Acknowledgement

This study was funded by the Rural Development Administration (Project No. PJ011694).

## References

- Han B.W., H.J. Kim, Y.J. Kim, and K.S. Han. 2007. Removal characteristics of gaseous contaminants by a wet scrubber with different packing materials. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* 23(6):744-751.
- Han, J.S. and S.J. Park. 2012. A study of the correlation between odor intensity and the concentration of sulfur compounds,  $\text{NH}_3$ , and TMA. *Korean. J. Odor Res. Eng.* 11(4):167-173.
- Heo, M., H.O. Ryu, and J.H. Song. 2008. Prepared non-regulated odor source management plan. Research Report. Korean Society of Odor Research and Engineering, Seoul, Korea.
- Higuchi, T., M. Ukita, M. Sekine, and T. Imai. 2007. A case study and recent improvements in odor management in Japan. *Water Pract.* 1(2):1-7.
- Jos Botermans, G.G., K.H. Jeppsson, N. Brown, and L. Rodhe. 2010. Measures to reduce ammonia emissions in pig production. Review. *Landscape Horticulture Agriculture Reports series.*
- Jung, J.O. and Y.J. Jung. 2016. Industrial wastewater treatment containing high concentration of ammonia with low energy micro-bubble reactor. *J. Wetlands Res.* 18(3):286-291.
- Kim, Y.J., J.O. Jung, and Y.J. Jung. 2015a. Complex mal-odor treatment of foodwaste with micro-bubble generated from enhanced wet scrubber. *J. Environ. Sci. Int.* 24(1):73-79.
- Kim, Y.J., J.O. Jung, and Y.J. Jung. 2015b. Hydrochloric acid gas removal from iron and steel industry using micro-bubbles of a dip injection wet scrubber system. *J. Wetlands Res.* 17(1):75-79.
- Lemay, S.P. 1999. Barn management and control of odours. *Adv. Pork Prod.* 10:81-91.
- Lin, H., X. Wu, C. Miller, J. Zhu, L.J. Hadlocon, R. Manuzon, and L. Zhao. 2014. Pilot-scale field study for ammonia removal from lagoon biogas using an acid wet scrubber. *J. Environ. Sci. Health, Part B* 49(6):439-448.
- Melse, R. and N. Ogink. 2005. Air scrubbing techniques for ammonia and odor reduction at livestock operations: Review of on-farm research in the Netherlands. *Trans. ASAE.* 48(6):2303-2313.
- National Institute of Animal Science. 2015. Techniques and best practices for reducing the odor of pig farms.
- Park, W.K., N.B. Park, J.D. Shin, S.G. Hong, S.I. Kwon, and K.K. Kang. 2011. Study on characteristics of biogas production and liquid fertilizer with anaerobic co digestion of livestock manure and food waste. *Korean J Soil Sci Fert.* 44(5):895-902.