

유류오염 토양의 복원과정에서 발생되는 휘발성 유기화합물의 제거를 위한 바이오플터의 적용

이은영* · 최우진 · 최진규

수원대학교 환경공학과

Application of Biofilter for the Removal of VOCs Produced in the Remediation of Oil-Contaminated Soil

Eun Young Lee* · Woo-Zin Choi · Jin-Kyu Choi

Dept. of Environmental Eng., The University of Suwon

ABSTRACT

This research was investigated the applicability of the biofiltration technology for the removal of volatile organic carbons (VOCs) produced from the bioremediation of oil contaminated soil. Diesel was used as surrogate for oil and, two types of biofilter systems made of ceramic and polymer media were compared for the removal efficiencies of diesel VOCs at different inlet concentrations and space velocity (SV) conditions. During the first 30-d operation, the removal efficiencies of the biofilter packed with polymer and the biofilter packed with ceramic were investigated at constant SV of 153 h^{-1} . When inlet concentrations of diesel VOCs were below 10 ppmv, the average removal efficiencies of the polymer biofilter and the ceramic biofilter were average 67% and 75%, respectively. When the inlet concentration increased to 30 ppmv, the VOC removal efficiency in the polymer biofilter was 80%, while the average removal efficiency in the ceramic biofilter was 60%. Effect of the inlet concentration and SV on the removal efficiency of total diesel VOCs was investigated. As SV increased from 153 h^{-1} to 204 h^{-1} and 306 h^{-1} , the removal efficiency of total diesel VOCs was decreased gradually. The average removal efficiency of the biofilter packed with polymer carrier was decreased from 82% to 80% and 77%. The biofilter packed with polymer carrier showed that the removal efficiency of benzene and toluene were maintained within the range of 81%~86%. In contrast, for the biofilter packed with ceramic carrier, when SV increased from 153 h^{-1} to 204 h^{-1} and 306 h^{-1} , the removal efficiency of benzene decreased from 87% to 79% and 74%, respectively. The removal efficiency of toluene decreased from 80% to 77% and 76% at SV of 153 h^{-1} , 204 h^{-1} and 306 h^{-1} , respectively.

Key words : Biofilter, Diesel, VOCs, Oil contaminated soil

요약문

유류로 오염된 토양의 생물학적 복원에서 휘발성 유기화합물(VOCs)을 제거하기 위한 biofilter의 적용 가능성에 대하여 알아보았다. 대표 오염물질로 diesel을 선정한 후 총 86일 동안 ceramic과 polymer, 이 두 종류의 담체를 사용하여 SV(공간속도)와 유량, 입구농도 등을 조사하여 최적의 운전조건을 찾고자 하였다. 운전초기 30일간 SV를 153 h^{-1} 로 고정하여 입구농도를 증가시키며 ceramic 및 polymer biofilter의 제거효율 변화에 대하여 알아보았다. Ceramic 및 polymer 담체에서는 총 VOCs의 입구농도가 10 ppmv 이하일 때 각각 평균 67% 및 75%의 제거효율을 보였으나, 입구농도를 30 ppmv까지 증가시켰을 때 ceramic 담체는 제거 효율이 60%까지 저하되었고, polymer 담체의 경우 80%의 제거효율을 보였다. 또한, Diesel VOCs의 입구농도와 공간 속도의 증가에 따른 총 VOCs의 제거효율에 미치는 영향을 알아보았다. 공간속도가 153 h^{-1} 에서, 204 h^{-1} 와 306 h^{-1} 로 증가함에 따라 총 VOCs의 제거 효율은 점차적으로 감소하여 polymer 담체의 경우 평균 제거효율이 82%에서 80%, 77%로 약 5% 감소함을 관찰하였다.

*Corresponding author : ley@suwon.ac.kr

원고접수일 : 2004. 6. 19 개재승인일 : 2004. 11. 25

질의 및 토의 : 2005. 4. 30 까지

Polymer 담체에서는 공간속도의 증가에도 불구하고 benzene과 toluene 모두 약 81~86%의 영역에서 일정한 제거효율을 보이는 것으로 나타났다. 반면, ceramic 담체에서 benzene의 경우 공간속도 153 h^{-1} 에서 평균 87%의 제거효율을 보였고, 공간속도가 204 h^{-1} 에서 306 h^{-1} 로 증가함에 따라 79%에서 74%로 약 5%가 감소하였다. Toluene의 제거효율은 공간속도의 증가에 따라 80%에서 76%로 4% 감소하였다.

주제어 : Biofilter, Diesel VOCs, Oil contaminated soil

1. 서 론

Biofiltration은 다공성 담체에 고정되어 있는 미생물을 이용하여 공기 중의 오염물질을 제거하는 공정이다 (Joseph *et al.*, 1999). 현재까지 적용된 biofiltration 공법은 악취 및 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)의 제거에 이용된 것이 대부분이며, 특히 악취제거에는 탁월한 효과를 보이는 것으로 알려져 있다(Leson and Winer, 1991). 그리고 VOCs 제거에서도 환경친화적이며, 2차 오염물질 처리가 필요하지 않은 경제적인 처리방법으로 각광을 받고 있다(Chou and Cheng, 1997; Lee *et al.*, 2002).

지금까지 연구된 VOCs 제거기술은 BTEX와 gasoline과 같이 비교적 생물학적분해가 용이하며 휘발성이 높은 물질에 적용된 경우가 대부분이었다(이민희 등, 2004; Chungsying *et al.*, 2002; Wan *et al.*, 2003; Wan *et al.*, In Press) 그러나 본 연구에서는 비교적 휘발성이 낮고, 난분해성을 물질을 포함하고 있는 diesel에 대해서 biofiltration을 적용하고자 하였다.

유류에 의한 토양오염은 지하유류저장조(underground storage tanks)에서나 운송과정 및 사용과정에서 유류가 누출되어 발생된다(이민희, 2003). 그 중 diesel은 200~300여종의 탄화수소로 이루어진 복잡한 물질이며, semi volatile 물질을 많이 포함하고 있기 때문에 토양·잔류성이 높아 지속적으로 토양·지하수오염을 유발하고 있다(Boopathy, 2004). 현재까지는 diesel VOCs 처리에 bifiltration 공법이 적용된 예가 없었기 때문에 본 연구에서는 토양오염 복원과정 중 발생되는 diesel VOCs를 제거하는데 biofilter의 적용 가능성을 알아보았다.

본 연구에서 사용한 담체는 무기성의 ceramic과 유기성의 polymer 담체로서 첫 번째로 이 두 담체의 제거효율을 비교하였고, 두 번째로 두 담체를 이용하여 column내 SV(공간속도)를 조절하여 체류시간에 따른 제거효율의 변화를 관찰하였으며, diesel VOCs의 입구농도를 조절하여 VOCs 농도에 따른 미생물의 분해 능력을 비교하였다. 또한 VOCs의 대표적 물질인 benzene과 toluene을 diesel VOCs 중 개별 정량하여 제거효율 변화를 관찰하였고,

benzene·toluene의 제거효율과 diesel VOCs의 제거효율과의 관계를 설명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. Diesel 분해 미생물의 접식배양 및 담체의 준비

Diesel로 오염된 토양(Pusan, Korea) 10 g을 두기염배지 90 mL가 함유된 500 mL의 삼각 플라스크에 넣고 diesel 100 μL 를 spike 하였다. 무기염 배지의 조성은 다음과 같다: 9 g/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 3 g/L $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, 1.5 g/L KH_2PO_4 , 0.15 g/L MgSO_4 , 0.01 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 위의 배양액을 30°C , 180 rpm으로 약 4주간 진탕배양하여 원심분리(3000 rpm, 15 min)하여 회수된 균체를 다시 100 mL의 새로운 배지에 옮겨주었다. 위와 같은 방법으로 3회간 옮기며 diesel 분해 미생물을 접식배양한 후 담체 내에 존재하는 VOCs 분해 미생물을 증식시키기 위해 담체에 접종하였다.

본 연구에서 이용한 담체는 ceramic과 polymer 담체로 Ceramic 담체는 다공성 ceramic(10 mm, Oikos, Korea)에 접종원으로 compost를 혼합하여 만들었다. Polymer 담체(신우, Korea)는 가로·세로·높이가 각각 15 mm가 되도록 절단한 정육면체의 것을 사용하였다.

2.2. Biofilter 장치 및 diesel VOCs 제거 실험

Fig. 1은 실험실 규모의 biofilter 장치를 나타낸 것이다. Biofilter는 높이와 직경이 각각 30 cm와 10 cm인 원통형

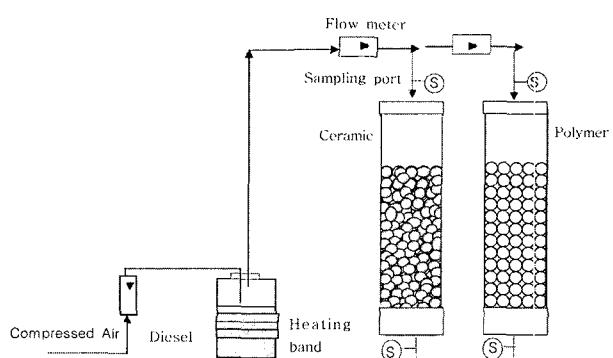


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale biofilter.

의 유리칼럼을 이용하였으며, 두 종류의 담체 모두 충진 부피가 1.177 L가 되도록 하였다. 충진컬럼을 담체로 채우는 방법은 다음과 같이 수행하였다. 집식배양액 100 mL를 원심분리(3,000 rpm, 60 min)로 회수한 후 회수된 균체를 20 mL의 무기염에 혼탁한 후 각각 670 g과 210 g의 ceramic compost와 polymer를 혼합하여 컬럼의 15 cm까지 충진하였다. VOCs 발생장치는 1 L bottle에 diesel 500 mL를 채우고 silicon마개로 막고 관으로 compressor와 연결하여 일정량의 VOCs가 발생되도록 하였다. VOCs의 발생량을 증가시키기 위해서 발생장치에 heating band를 설치하여 온도를 50°C로 유지하였다. 그리고 실험을 진행하면서 diesel의 성상이 변화하므로 45일 이후에 diesel을 완전히 교체하여 진행하였다.

약 5~20 ppmv의 diesel을 153 h^{-1} 의 공간속도로 컬럼에 공급하면서 입구와 출구의 농도를 주기적으로 GC로 분석하였고, 출구의 농도가 거의 검출이 되지 않을 때에는 입구의 농도를 올려주었다. 가스의 공급이 시작된 후 매일 50 mL의 멸균수를 biofilter의 상단에 공급하여 70% 이상의 합수율을 유지하였으며, 일주일에 한 번 100 mL의 멸균된 무기염배지를 공급하여 무기염을 공급하였다.

담체에 고정화된 diesel 분해균주를 공급되는 diesel에 순차한 후, diesel VOCs의 제거효율을 알아보기 위하여 biofilter로 공급되는 diesel의 농도(0~35 ppmv)와 공간속도($153\sim306 \text{ h}^{-1}$)를 변화시켜주며 실험하였다. VOCs 제거 특성과 함께 VOCs의 대표적 물질인 benzene과 toluene을 각각 따로 정량하여 diesel VOCs 중의 제거효율을 관찰하였다. Benzene과 toluene의 각각 물질별 제거특성을 규명하고 생물학적 분해가능성을 조사하였다. 모든 실험 조건에서 출구의 농도는 일정한 값에 도달할 때까지 약 3~5회 측정하였다. 각각의 조건에서 3번 반복 실험을 수행하였고 평균값을 산출하였다.

또한, 현장에서 발생될 수 있는 조업정지와 같은 상황을 주어 biofilter가 얼마나 빨리 적응될 수 있는지 알아보았다. 약 8일간 diesel VOCs는 공급하지 않은 채 air만 공급한 후 다시 VOCs를 공급하여 조업 전후의 VOCs 제거 효율을 비교하여 보았다.

2.3. 분석방법

2.3.1 Diesel VOCs의 측정

Biofilter 입구와 출구의 diesel VOCs의 농도를 측정하기 위해 Flame Ionization Detector와 HP-1 column (Methyl Siloxane Capillary, 60 m length \times 0.32 mm \times 1 μm thickness, Hewlett-Packard, USA)이 장착된 GC

로 분석하였다. 시료의 채취는 gas tight syringe를 이용하였으며 주입기와 검출기의 온도는 각각 300°C, 250°C로 설정하였다. 오븐온도는 100°C에서 1분간 정체 후 분당 3°C씩 승온하여 280°C까지 올려준 후 5분간 정체하여 총 66분의 분석시간이 소요되었다.

Diesel VOCs의 성상을 알아보기 위해 SPB-1 column (60 m \times 0.25 mm \times 1 μm , Supelco Co., USA)과 Mass Selective Detector(Agilent 5973, USA)가 장착된 GC/MSD(Agilent 6890, USA)로 분석하였다. 분석은 수원대학교 환경청정기술연구센터 중앙분석실에 의뢰하였다. 주입기(injector) 및 검출기(detector)의 온도는 각각 150°C, 230°C이고 oven의 온도는 40°C~200°C까지 5°C/min으로 승온하였다. 농축장비는 micro scale purge & trap mode (Entech Preconcentrator 7100)을 사용하였다.

Diesel에서 발생시킨 VOCs는 보통 200~300 종류의 물질로 이루어져 있다. 이러한 많은 종류의 탄화수소계 물질을 모두 정량화하기란 현실적으로 쉽지 않은 일이다. 따라서 본 연구에서는 benzene과 toluene을 이용하여 diesel에서 발생하는 총 VOCs의 양을 측정하였다. 즉, benzene과 toluene을 먼저 정량한 후 response factor를 이용하여 많은 종류의 TPH(Total Petroleum Hydrocarbons)를 총량으로 정량화 하였다(Edward *et al.*, 1991). 미리 질소로 purge한 1224 mL의 혈청병에 benzene과 toluene을 각각 0.5 mL 씩 주입하여 일정 농도로 기화시킨 후 시료 주입량을 1~5 μL 로 하여 단계적으로 GC/FID 분석 후, benzene과 toluene의 standard curve를 작성하였다.

2.3.2 고정화 미생물의 SEM 관찰(Lee *et al.*, 2002)

담체에 고정화된 미생물상은 적절한 전처리 후 주사전자현미경(JEOL 5600, Japan)으로 관찰한 후 Fig. 2에 나타내었다. 담체를 biofilter로부터 채취한 후 아래의 과정에 따라 미생물을 전처리 하였다: 일정량의 담체 1 g을 glutaraldehyde 3~5%(V/V)인 완충용액(phosphate buffer, pH 7.0) 1 mL에 담근 후, 4°C에서 2시간 이상 방치하여 세포를 고정화시켰다. 위의 과정을 거친 담체를 phosphate 완충용액으로 2회 세척한 후 1%(V/V) Osmium tetroxide(OsO_4)가 함유된 완충용액에 혼탁시켜 4°C에서 2시간 이상 방치하였다. 고정화 세포를 탈수 처리하기 위하여 처리한 담체를 60~100% 에탄올 용액에 단계적으로 담근 후 20분간 냉장 방치하였다. 탈수 처리된 시료를 isoamylacetate/ethanol(1:1)용액으로 혼탁시켜 20분간 방치한 후, critical point CO_2 dryer(LADD Mode 28000)로 건조된 시료를 Ion sputter device(JKC 1100)에 넣어 백금 도금

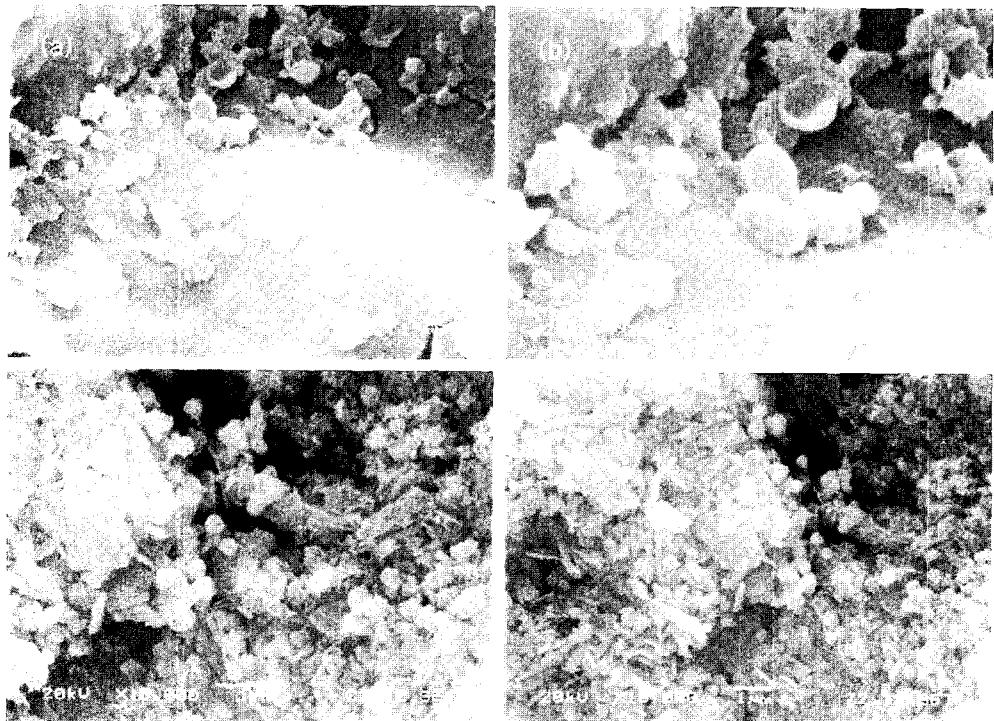


Fig. 2. Scanning electron micrographs of ceramic biofilter(a, c) and polymer biofilter(b, d).

한 후 SEM으로 촬영하였다.

2.3.3 생균수의 측정

담체의 고정화된 미생물 수의 변화를 관찰하기 위해서 biofilter 운전 시작 전·후에 담체 5 g을 채취하였다. 채취한 담체 5 g을 멸균된 증류수 100 mL에 넣고 혼탁시켰다. 혼탁액을 단계별로 $10^{-2} \sim 10^{-10}$ 까지 흐석하였다. 그리고 nutrient 배지(Bacto Beef Extract 3 g/L, Bacto Peptone 5 g/L, Bacto Agar 15 g/L)에 $10^{-2} \sim 10^{-10}$ 까지 흐석수를 100 μ L씩 도말하고, 30°C 배양기에 2일 동안 배양하고 형성된 colony수를 계수하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 담체에 고정화된 미생물의 관찰

Fig. 2는 ceramic 및 polymer 담체에 고정화된 미생물의 주사전자현미경 사진이다. 운전 4주 후 채취한 담체를 관찰한 결과, 주로 길이 1~1.5 μ m의 단간형의 세균으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 그림 (a)와 (c)는 ceramic 담체이며, 각각 $\times 10,000$, $\times 15,000$ 로 관찰한 것이다. 그림 (b)와 (d)는 polymer 담체에 고정화된 미생물이며, 각각 $\times 20,000$, $\times 10,000$ 배율로 관찰한 것이었다.

Biofilter를 운전함에 따른 담체에 부착된 미생물상의 변

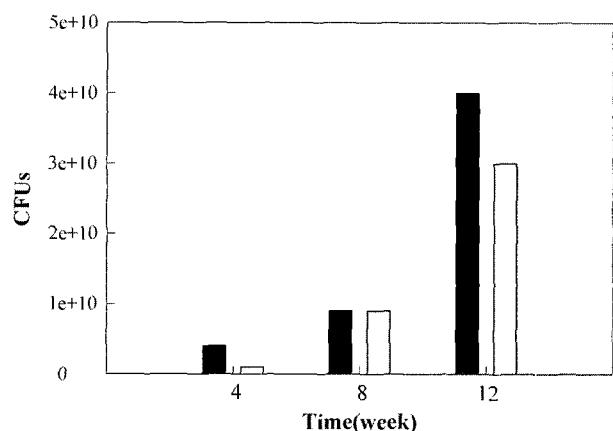


Fig. 3. The changes of CFUs during the operation of the biofilters
■ Ceramic, □ Polymer.

화를 알아보기 위하여 일정량의 담체를 채취한 후 미생물의 CFU(Colony Forming Units)를 측정하였다. Biofilter 운전 시작 전의 담체에 고정화된 미생물의 평균 CFU는 1×10^7 이었고, biofilter 운전시작 2주 후의 담체에 고정화된 미생물의 평균 CFU는 2×10^5 이었다. 즉, biofilter 운전 후 2주 경과됨에 따라 미생물의 수가 1/100로 감소되었음을 볼 수 있었고, 이는 고농도의 diesel이 유입되어 미생물의 생장이 저해받고 있음을 뜻한다. 그러나, 운전시작 4주 경과 후 감소되었던 미생물의 수가 10^4 배로 늘

어나 ceramic 담체 및 polymer 담체의 CFU가 각각 4×10^9 , 1×10^9 으로 증가되었다. 8주 후엔 4주째에 비하여 거의 증가를 보이지 않는 것으로 나타났지만 12주 후에는 ceramic 담체 및 polymer 담체의 CFU는 각각 4×10^{10} , 3×10^{10} 로 증가한 것을 관찰 할 수 있었다 (Fig. 3). 즉, 이는 biofilter의 제거효율이 증가하였다는 뜻이고 실험이 진행됨에 따라 담체내에 존재하는 미생물의 적응성과 활성이 증가하였다는 것을 의미하기도 한다. 이러한 결과를 얻기 위하여 지속적으로 멸균된 무기염 배지 50 mL를 주기적으로 공급해주어 담체의 건조를 막는 동시에 영양분을 공급하였다. 그리고 지속적인 미생물의 집식배양을 통하여 미생물 수를 증가시키고자 하였고, 담체 내에서 diesel VOCs를 분해할 수 있는 균주가 우점종을 차지할 수 있는 환경을 조성하여 주었다.

3.2. VOCs 농도의 증가가 biofilter의 제거 효율에 미치는 영향

Fig. 4는 운전 초기 30일간의 공간속도를 153 h^{-1} 로 고정시키고 입구의 diesel VOCs의 농도를 증가시킴에 따른 ceramic 및 polymer biofilter의 diesel VOCs 제거효율을 나타내었다. Ceramic 담체의 경우 VOCs의 입구농도가 10 ppmv 이하일 때 평균 67%의 제거효율을 보였으나, 약 12일 운전 후 입구 농도가 12 ppmv가 되었을 때 담체의 제거 효율이 88% 까지 향상되었다. 입구 농도를 20 ppmv로 증가시키자 다시 제거효율이 73%로 저하되었으며, 그 후 입구농도가 30 ppmv 가 되었을 때는 미생물이 활성을 점점 되찾게 되어 멀어졌던 제거효율이 다시 안정되어 60%까지 제거효율이 증가되었다. 입구 농도 평균 10 ppmv 일 때까지의 평균 제거효율은 약 65%였으며, 그 이후 입구농도가 30 ppmv일때 평균 제거효율이 60%였다.

반면, polymer 담체의 경우 10 ppmv 이하의 입구농도에선 평균 75%의 제거효율을 보였으며, 약 10일 운전 후 입구 농도 13 ppmv에서도 제거효율이 최대로 88%가 되었다. 입구 농도 30 ppmv 이하에서의 제거 효율은 평균 79%였다. 이후 입구 농도를 30 ppmv로 증가시켰을 경우에 초기 제거 효율이 43%로 급격히 하락하였으나, 이후 꾸준히 회복되어 약 80%의 높은 제거효율을 보였다. 따라서, polymer 담체는 입구 농도 30 ppmv 이상의 고농도에서도 VOCs에 대한 높은 제거효율을 보이는 우수한 담체로 사료된다.

Fig. 5는 polymer 담체에서의 SV(공간속도)에 따른 제거효율의 변화를 나타낸 것이다. 입구농도 10~20 ppmv

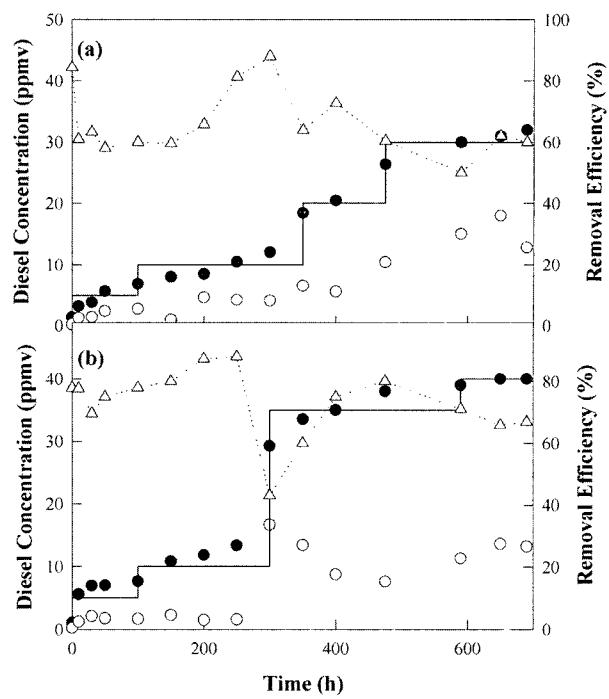


Fig. 4. The removal efficiency of diesel VOCs using by the biofilters at SV of 153 h^{-1} . (a)Ceramic biofilter (b)Polymer biofilter Inlet concentration(●), Outlet concentration(○), Removal efficiency(△), Average inlet concentration(—).

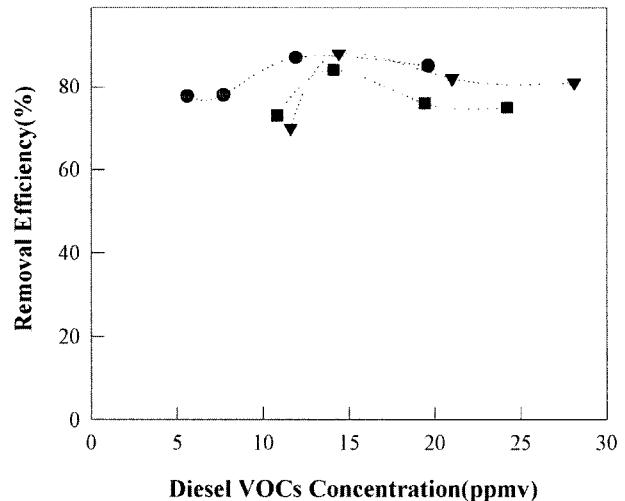


Fig. 5. Effect of the inlet concentrations on the removal efficiency of diesel VOCs of polymer biofilter at different SV conditions. SV 153 h^{-1} (●), SV 204 h^{-1} (▼), SV 306 h^{-1} (■).

에서 대부분 80% 이상의 제거효율을 보였다. 공간속도가 153 h^{-1} 에서 306 h^{-1} 로 증가할수록 제거효율은 82%에서 77%로 저하되었다. 또한 동일한 입구농도 20 ppmv 부근에서 공간속도가 153 h^{-1} 에서 204 h^{-1} , 306 h^{-1} 로 증가함에 따라 각각 제거효율이 85, 82, 76%로 저하됨을 관

찰할 수 있었다.

3.3. Benzene과 toluene의 제거효율

Diesel VOCs에 함유된 대표적인 VOC인 benzene과 toluene의 제거효율을 살펴보았다. Polymer 담체에서는 공간속도의 증가에도 불구하고 benzene과 toluene 모두 약 81~86%의 영역에서 일정한 제거효율을 보이는 것으로 나타났다(Fig. 6(a)). Ceramic 담체에서 benzene의 경우 공간속도 153 h^{-1} 에서 평균 87%의 제거효율을 보였고, 공간속도가 204 h^{-1} 에서 306 h^{-1} 로 증가함에 따라 79%에서 74%로 감소하였다. Toluene의 제거효율은 공간속도의 증가에 따라 80%에서 각각 77% 및 76%로 감소하였다(Fig. 6(b)).

Polymer 담체의 경우 benzene의 제거효율은 입구 농도 43 ppbv에서 454 ppbv까지 증가시켜주면서 공간속도를 153 h^{-1} 에서 306 h^{-1} 로 증가시켜주는 모든 실험조건에서도 제거효율의 큰 저해 없이 80%이상의 효율을 유지할 수 있었다(Fig. 7(a)). Toluene의 경우 입구농도를 37 ppbv에서 501 ppbv의 범위로 증가시켜주면서 공간속도 역시 153 h^{-1} 에서 306 h^{-1} 로 증가시켜주었을 때 benzene에서와 마찬가지로 평균 83~85%의 제거효율을 보였다(Fig. 7(b))). 하지만 입구농도 220 ppbv에서 공간속도 306 h^{-1} 일 경우 76%의 제거효율을 보이나, 이보다 약간 높은 입구농도인 280 ppbv에서 공간속도 204 h^{-1} 일 경우 87%의 제거효율을 보이는 것으로 보아 공간속도에 따른 제거효율의 저하 역시 관찰할 수 있었다.

Diesel VOCs 경우는 입구농도에 따라서 제거효율의 변동이 심하지만 benzene과 toluene은 diesel VOCs에 비해 제거효율이 균일하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 대부분의 diesel VOCs는 생물학적으로 분해 가능하지만 일부 난분해성 물질이 포함되어 있기 때문에 이러한 결과가 나타난 것이라고 사료된다. 실험에 나타난 결과를 보면 낮은 농도에서 제거효율이 낮게 나타나는 경향을 보이지만 이것은 일시적인 현상으로서 담체가 곧 제거능력을 회복하는 것을 볼 수 있다. 일시적으로 담체 내 미생물의 활성이 멀어지나 시간이 지남에 따라 이러한 현상은 자체적으로 회복 가능한 것으로 나타났다.

위의 결과를 종합해 보았을 때, 본 실험에서 사용한 두 개의 담체는 VOCs, 특히 benzene과 toluene의 제거효과적이며 산업적 용도로 이용 가능하다고 판단된다.

3.4. 조업정지 기간 전 · 후의 제거효율의 변화

실험을 진행하면서 바이오플터에 충진된 담체를 한번

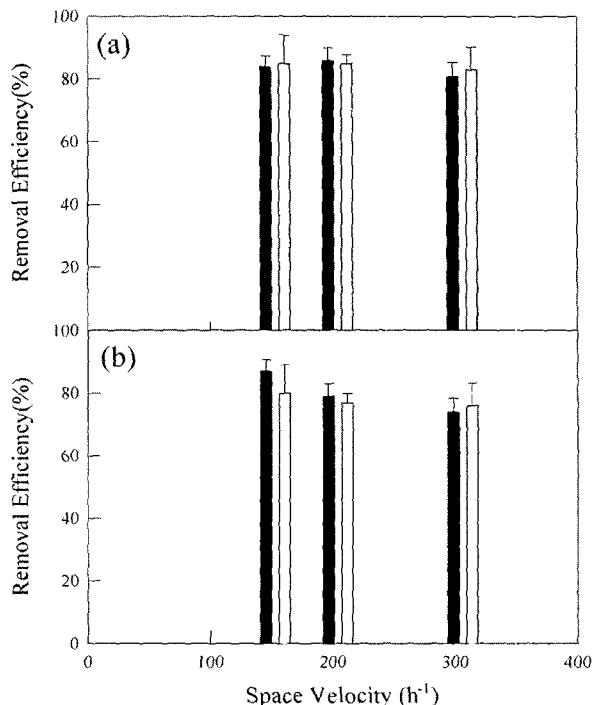


Fig. 6. Benzene and toluene removal efficiency of (a)polymer and (b)ceramic biofilters. ■: Benzene, □: Toluene.

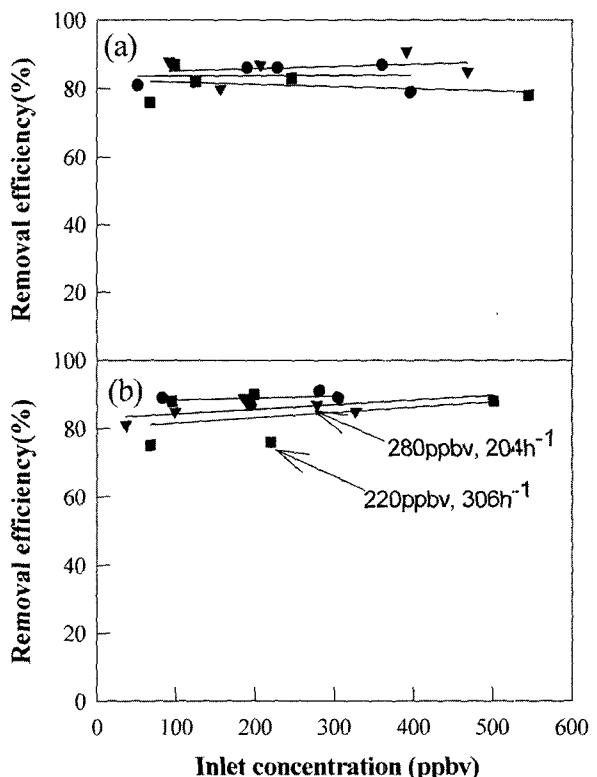


Fig. 7. Effects of the inlet concentration on the removal efficiency of the polymer biofilter at different SV conditions. (a)Benzene, (b)Toluene SV 153 h^{-1} (●), SV 204 h^{-1} (▼), SV 306 h^{-1} (■).

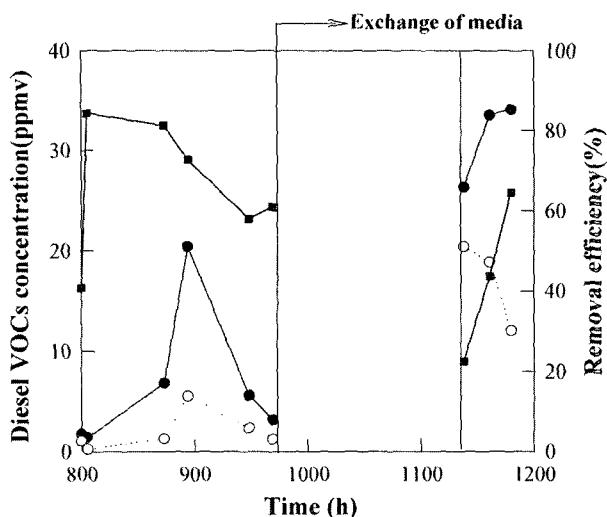


Fig. 8. Effects of the interrupt of operation and the exchange of the media on the removal efficiency. Inlet concentration(●), Outlet concentration(○), Removal efficiency(■).

교체하였다. 시간이 지날수록 담체에 흡착되는 diesel의 양이 점점 늘어나 미생물에 독성을 미친다고 판단하여 이러한 실험을 수행하였다. 위의 실험은 SV 153 h⁻¹(체류시간 20sec)을 기준으로 8일간 조업정지 전·후를 비교였다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 운전 시작 후 970시간이 경과하였을 때 입구농도가 3.2 ppmv일 경우에도 제거 효율이 60%에 머물렀다. 그래서 담체를 교체하여 약 8일간 air 만 공급하고, VOCs의 공급을 중단하였다. 이 후 1140시간에 VOCs의 공급을 재개한 결과 초기엔 입구 농도가 26 ppmv으로 높게 공급되어 제거효율이 23%로 나왔으나, 약 이틀 후엔 입구 농도가 34 ppmv로 증가되어도 제거효율을 65%까지 올려줄 수 있었다. 이 결과 또한 미생물이 적응하여 활성을 갖고 분해를 할 때에는 적응기간이 필요하다는 것을 나타내는 것이다.

그리고 보통 현장에서의 작업조건과 같이 조업시간을 조절하여 biofilter를 가동하여 보았다. 연속적인 조업시의 제거효율과 조업을 정지하였다가 재가동 하였을 때의 제거효율을 비교하여 본 것이다. 조업을 연속적으로 계속 할 때는 50%의 제거효율을 보이다가 8일간 air를 불어 넣어 주면서 diesel VOCs 유입을 정지한 후 재가동 하였을 때는 65%로 제거효율이 좋아졌다.

4. 결 론

본 연구는 약 86일간에 걸쳐 수행되었으며, 운전 초기 미생물이 diesel VOCs의 독성으로 낮은 제거 효율을 보이다가 이후 점차적으로 높은 제거 효율을 얻을 수 있었다.

일반적으로 biofilter를 운전할 경우 부하량이 증가됨에 따라 제거효율이 감소되는 경향을 보인다. 이때 부하량을 결정하는 두 인자인, 입구 농도와 SV의 증가는 제거효율을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 두 종류의 담체를 이용한 본 연구에선 polymer 담체의 제거 효율이 ceramic 담체의 것에 비해 상대적으로 성능이 우수한 것으로 나타났다. 그것은 ceramic 담체에 비해 polymer 담체의 비표면적이 상대적으로 크기 때문인 것으로 사료된다. 일반적으로 알려진 바와 같이 ceramic 담체의 비표면적은 0.08-1 m²/g(Lee et al., 1992)인데 반해 polymer의 경우 open cell 구조를 가진 5-6 m²/g의 높은 비표면적을 가지고 있다. 또한, Polymer 담체에서는 공간속도의 증가에 따라 제거효율이 감소되어지는 일반적인 결과와 일치하였다. 그러나 ceramic 담체에서는 일부 일정하지 않은 결과를 보이기도 하였다. 그 원인은 diesel VOCs를 측정하는데 있어서의 실험상의 어려움과, 담체에 고정화되어진 미생물의 활성의 차이로 사료된다. 즉, 미생물의 활성이 biofilter의 제거효율에 영향을 미치는 가장 중요한 결정인자라고 할 수 있다. 따라서, 활성을 최적화할 수 있는 무기염배지 및 수분 공급, pH의 조절과 같은 환경 인자를 잘 유지시켜 미생물의 적응기를 최소화하는 것이 biofilter 적용의 관건이라고 할 수 있다. 본 결과에서 알 수 있듯이 biofilter의 성능을 좌우하는 미생물의 활성은 제거 효율을 결정하는 매우 중요한 요소이다. 따라서, 미생물 활성을 최대로 유지시켜주기 위한 무기염 배지의 공급이나, 수분 공급, pH의 조절과 같은 환경 인자의 조절이 중요한 요소로서 실험실 조건 뿐 아니라, 현장에서 운전되는 biofilter의 관리에서도 유의할 사항이라 사료된다.

사 사

본 연구는 농업기반공사 및 한국지하수토양환경학회의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

이민희, 토양·지하수 오염, 동화기술 (2003).

이민희, 강현민, 이병현, 빈정인, 배출가스의 후처리 공정을 포함한 토양증기추출법을 이용한 가솔린 오염 토양복원, 한국지하수토양환경학회지, 9(2), 28-40 (2004).

Boopathy, R., 2004. Anaerobic biodegradation of no. 2 diesel fuel in soil: a soil column study. *Bioresource Technol.*, 94, 143-151.

- Chungsing, L., Lin, M.-R., and Chenghaw, Chu., 2002, Effects of pH, moisture, and flow pattern on trickle bed air biofilter performance for BTEX removal, *Adv. Environ. Res.*, **6**, 99-106.
- Chou, M.-S., and Cheng, W.-H., 1997, Screening of biofiltering Material for VOC treatment, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **47**, 674-68.
- Edward, J., Calabrese, P., and Kostecki, T., 1991, Hydrocarbon Contaminated Soils (volume I), Lewis Publishers, p. 273-290.
- Joseph, S.D., Mard, A.D., and Todd, S.W., 1997, Biofiltration for Air Pollution Control, Lewis Publishers, p. 6-7.
- Lee, E.Y., Jun, Y.S., Cho, K.S., and Ryu, H.W., 2002, Degradation characteristics of toluene, benzene, ethylbenzene, and xylene by *Stenotrophomonas maltophilia* T3-c, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **52**, 400-406.
- Lee, E.Y., Cho, K.S., Han, H.D., and Ryu, H.W., 2002, Hydrogen sulfide effects on ammonia removal by a biofilter seeded with earthworm casts, *J. Environ. Qual.*, **31**, 1782-1788.
- Leson, G., and Winer, A.M., 1991, Biofiltration: An innovative air pollution control technology for VOC emissions, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **41**(80), 1045-1054.
- Wan, N.K., Park, J.S., and VanderGheynst, J.S., 2003, Biofiltration of gasoline vapor by compost media, *Environ. pollut.*, **121**(2), 181-187.
- Wan, N.K., Park, J.S., and VanderGheynst, J.S., Effect of gas velocity and influent concentration on biofiltration of gasoline off-gas from soil vapor extraction, *Chemosphere*, In Press.