한국지하수토양환경학회지 Vol. 12, No. 2, pp. 37~46, 2007 ≪原著≫

복합플라스틱계 담체를 이용한 Biotrickling filters의 Toluene과 황화수소 제거특성

임동원[1,2] · 공성호[2]*

[1]동양제철화학 중앙연구소, [2]한양대학교 응용화학공학부

Characteritics of Toluene and H_2S Removal in a Biotrickling filters with Plastic & Woodchip composite Media

Dong Won, YIM[1,2] · Sung Ho, Kong[2]*

[1]DC Chemical R&D Center

[2]Major in Chemical Engineering, Hanyang University

ABSTRACT

This study developed composition-plastic media with woodchips and plastic as main materials, and examined the performance of media. Compared to the existing commercial media, the media had similar performance in removal efficiency and microbes attaching characteristic, and was evaluated that they are distinguished from economic side. Performance test of media was conducted to examine the removal capacity of toluene and hydrogen sulfide in a gas stream by using a lab-scale biotrickling filter systems packed with them. At a volumetric loading of 1.5 m^3/hr with inlet concentration 260 ppm and empty bed residence time (EBRT) 42s, the toluene removal efficiency was shown over 90%, and the maximum elimination capacity of toluene in the biotrickling filter was 77g/m^3·hr. Effective co-treatments of H_2S and Toluene were observed in the lab-scale biotrickling filters. The maximum elimination capacity of H_2S was 100 g-S/m^3 · hr. Up to 100 ppm, the concentration of H_2S did not have an effect on toluene removal efficiency, but the removal efficiency of toluene decreased with increasing inlet H_2S concentration.

Key words : Biotrickling filters, Media, EBRT, Maximum elimination capacities, Co-treatment

요 약 문

본 연구에서는 플라스틱과 Woodchip을 주원료로 하여 복합플라스틱계 담체를 개발하고 성능평가를 실시하였다. 개발담체는 기존상용화 담체에 비하여 처리효율 및 미생물 부착성 등은 유사하였으나, 경제적인 측면에서 우수한 것으로 평가되었다. 담체의 성능평가는 Lab scale의 바이오트리클링필터에 개발담체를 충진하여 톨루엔과 황화수소를 대상으로 제거효율 및 운전인자 등을 평가하였다. 본 연구에서 톨루엔 제거효율은 가스유입량 1.5 m^3/hr, 유입농도 260 ppm, 공탑체류시간 42s 운전조건에서 90% 이상으로 높게 나타내었으며, 톨루엔 최대제거능은 77 g/m^3 · hr이었다. 황화수소와 톨루엔 동시제거 실험에서는 H_2S와 톨루엔이 효과적으로 제거되었다. H_2S의 최대제거능은 100 g-S/m^3· hr이었으며, H_2S 농도가 100 ppm까지는 톨루엔제거에 영향을 주지 않았으나 H_2S 농도가 증가함에 따라 톨루엔 제거효율은 감소되었다.

주제어 : 바이오트리클링필터, 담체, 공탑체류시간, 최대제거능, 질산성질소

*Corresponding author : shkong@hanyang.ac.kr

원고접수일 : 2006. 9. 23 게재승인일 : 2007. 4. 19

질의 및 토의 : 2007. 6. 30 까지

1. 서 론

Biofilter 장치는 악취나 VOCs를 처리하는 방법으로 소각, 활성탄 흡착, 화학적 처리 등의 물리화학적 제어 기술보다 경제적이고 2차 오염물질을 배출하지 않는 장점이 있으며, 주로 저농도(up to 1 g/m^3), 대용량(1000~50,000 m^3/h)으로 발생되는 오염공기를 정화하는데 매우 유용한 기술로 알려졌다(Sorial et al., 1997). 그러나 biofilter system은 균형적인 영양물질 공급 및 pH 조절에 한계가 있으며, 폐가스의 기습화(humidification) 및 필터내 수분조절의 문제점이 있다(임재신 외, 1998). 최근에는 이러한 단점을 해결하기 위하여 biotrickling filter의 연구에 집중되고 있다(홍성호 외, 2005, Cox and Deshusses, 2000).

Biofilter 장치의 전반적인 성능은 반응기 내부에 담지된 미생물 부착담체의 특성에 의하여 크게 영향을 받는다. 미생물 담체의 필수적인 요건으로 높은 비표면적, 높은 기공성, 높은 화학적 안정성, 적은 중량, 미생물 부착성 등이 있다. 미생물 담체는 재질에 따라 크게 두 가지 형태로 분류된다. 첫째는 compost, peat, woodchips, soil와 같은 천연유기재료 담체이다. 둘째는 plastic rings, open pore foam, lava rock 등과 같은 불활성 혹은 합성재료 담체이다. 때로는 두 가지가 혼합된 담체가 사용되어진다. 이외에도 입자상활성탄(GAC)도 미생물담체와 오염물 유하변동에 완충처리능력(buffering treatment capacity)을 제공하는 목적으로 사용되어지고 있다(Cox and Deshusses, 1999).

천연 유기성재질의 담체를 주로 사용하는 고전적인 biofilter는 충진된 담체가 미생물과의 친화성이 우수하고, 미생물이 필요로 하는 영양분이 내포되어 있어, 운전초기에는 좋은 효과를 나타낸다. 그러나, 장기간 운전 시 분해, 압밀, 막힘 등의 현상으로 효율이 급격히 떨어지게 되는데, 유입되는 오염 부하가 커질수록 이러한 문제는 더욱 커지게 된다.

불활성 혹은 합성재료를 주로 사용하는 biotrickling filter는 고전적인 biofilter와는 달리 반응기내부에서 순환되는 순환수계(recycled aqueous phase)가 존재한다. 담체의 상부에서 순환수가 살수되어 영양물질 공급, pH, 수분공급 등을 효과적으로 조절할 수 있다. 따라서 고농도성분, 난분해성 오염성분의 처리, H_2S와 같이 반응 부산물로 산(acids)을 생성하는 오염가스의 처리 시 보다 효과적으로 적용가능하다(Oh and Bartha, 1997; Mpanias and Baltzis, 1998; Cox and Deshusses, 2000).

최근에는 다양한 담체재료가 biotrickling filters에서 실험되어지고 있다. 세라믹 또는 고분자물질을 원료로 하는 담체연구가 진행되고 있으나, 담체 제조단가 높고 미생물이 필요로 하는 영양물질을 전적으로 인위적인 공급에 의존하여 운전해야 한다. 플라스틱 담체의 경우, 높은 화학적 안정성, 높은 기공성(porosity)등의 장점이 있으나(Kazenski and Kinney 2000), 담체표면에 생물막 형성이 나쁘기 때문에 startup 기간이 상대적으로 긴 단점이 있다(Fortin and Deshusses, 1999; Kazenski and Kinney, 2000). 또한, 세라믹 담체의 경우 내화학성과 강도가 우수하여 장기간 사용에도 변질과 변형이 없으며, 큰 비표면적과 다공성 담체를 제조하기에 용이한 장점이 있으나, 대체로 재료비가 비싸며, 제조공정비용이 높고 제조방법이 까다로운 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 극복하기 위하여 플라스틱재료에 woodchip같은 천연물질을 혼합 압출성형시켜 양쪽이 가진 장점들을 최대한 활용 할 수 있는 담체를 제조하였다. 자체 개발담체의 효용성을 검증하기 위하여 기존 상용담체와 물리적 특성비교 및 lab-scale biotrickling filter를 이용하여 톨루엔와 H_2S를 처리대상물질로 하여 최대제거능과 제거효율을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 복합 플라스틱계 미생물고정화 담체

본 연구에서는 플라스틱과 Woodchip을 주원료로 하여 ABA-1(ABS Resin계)와 PC-1(PP resin계)의 두 종류 담체를 제조하였다. 각 담체의 원료조성은 Table 1과 같다. 상기 혼합원료에 소량의 발포제(Azodicarbonamide)를 넣고 압출성형공정에 의해서 담체를 제조하였다. Fig. 1에 제조된 미생물담체 사진을 나타내었다.

2.2. 실험장치

본 연구의 수행을 위한 연속 실험 장치의 모식도는 Fig. 2와 같이 나타내었다. 반응기는 Polyacrylate 재질(내경 15 cm, 높이 180 cm)로 제작하였다. 1기는 syringe pump로 VOC 물질을 정확한 속도로 유입될 수 있도록 하였고, 다른 1기는 Gas 상의 물질도 주입이 가능하도록 하였다. 오염된 gas는 reactor 상단으로 유입하여 하단으로 배출되도록 하였으며, air 또는 gas의 유속은 모두 gas flow meter에 부착된 needle valve에 의해 조절되었다. 반응조 내부의 주입공기의 온도를 조절할 수 있게 유입 line에 가열 장치를 하였으며, 주입공기는 물, Oil 등의 불순물을 제거하기 위해 활성탄과 molecular sieve를 거쳐 반응조로 유입되도록 하였다. 미생물이 필요로 하는 영양

분과 수분을 공급하고 반응 pH를 조절하기 위하여, 반응조 내부 충진 매질 상부에 water spray nozzle을 설치하고 pump로 영양물질용액이 골고루 공급될 수 있게 하였다. 또한 반응조 내부에 미생물의 과잉 성장으로 효율 저하 또는 압력 강하 증가에 대비하여, 물과 공기를 사용하여 역세척을 하여 biofilter의 기능을 회복시킬 수 있도록 하였다. 시료채취를 위하여 반응기 상부와 하부, 그리고 중간부에 sampling port를 설치하고, 운행 중 반응조 상·하단의 gas 압력손실을 측정할 수 있게 하였다.

Table 1. Composition of two synthetic media

종류	ABS	Polypropylene	Wood chip	Fly Ash	Celite
ABA-1	50%	–	45%	5%	–
PC-1	–	40%	45%	–	15%

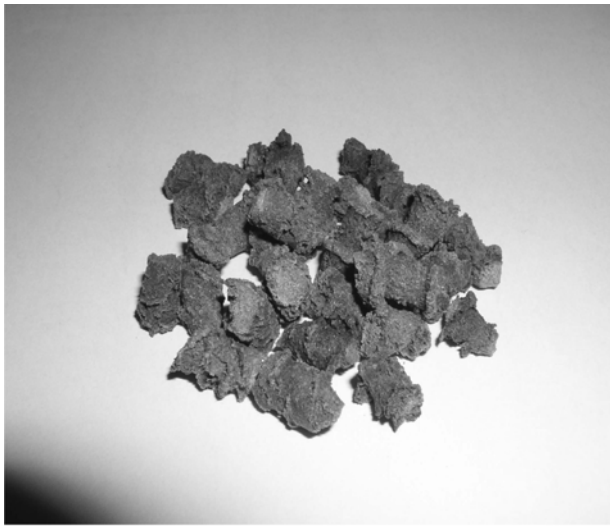

Fig. 1. Photograph of woodchip-contained plastic media (ABA-1).

2.3. 실험방법

2.3.1. 담체의 효용성 검증

본 연구에서 제조된 담체의 효용성을 검증하기 위하여, 기존 상용화 담체와 동일조건에서 물리적 특성비교 및 처리효율 실험을 수행하였다. 비교 대상 상용화 담체는 미국에서 수입한 세라믹계 담체(Celite R-635, Bio-Catalyst Carrier, Celite Corp., Lompoc, CA, USA)를 사용하였다. Celite R-635는 해외 biofilter 연구자들에 의해 많이 사용되고 있고, 타 담체에 비해 우수한 것으로 평가 받고 있다(Utgikar et al., 1991). 담체의 물리적 특성을 파악하기

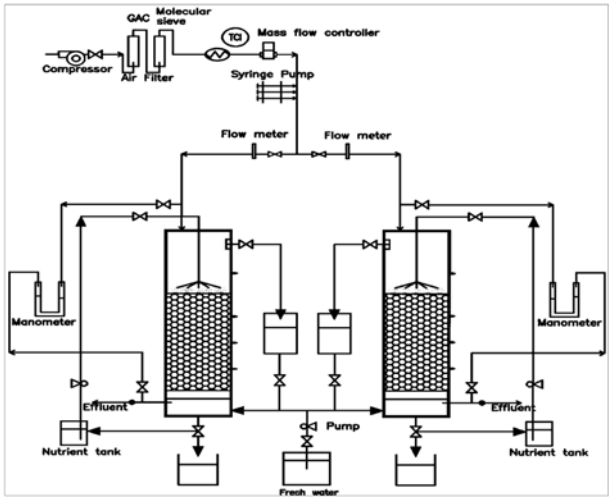

Fig. 2. Schematic diagram of the experimental setup.

Table 2. Design and operation condition of biotrickling filter

	Apparatus I	Apparatus II
Packing materials	ABA-1, PC-1, R-635	PC-1
Bed height (volume)	100 cm (17.5 L)	
Gas/liquid flow	cocurrent	
Seed culture	Activated sludge from wastewater treatment plants	
EBRT (sec.)	23 - 40	15 - 30
Target compound	Toluene	H_2S or/and Toluene
Toluene inlet concentration	variable, up to 1.5 g/m^3	variable, up to 0.98 g/m^3
H_2S inlet concentration	–	variable, up to 650 ppmv
Nutrient feed rate	6 L/day	20 L/day
pH	7.2 - 7.4	5.30 - 8.14
Biomass control	Backwashing	
Temperature	26 ~ 27°C	21 ~ 30°C
*Nutrient composition	$NaNO_3$ (5.935g), NaH_2PO_4 (0.2195g), micronutrients (per L)	$(NH_2)_2CO$ (0.2775 g), Na_2HPO_4 (1.27 g), KH_2PO_4 (0.136 g), Na_2CO_3 (8.5 g) (per L)

위하여 기공율 측정기(Mercury porosimeter, Autopore II 9220, Micrometrics, Norcross, GA, USA)를 이용하여 자체 개발한 2종류의 복합담체와 미국산 ceramic 담체(R-635)의 기공형성 특성을 비교하였다. 또한 미생물 부착 특성을 파악하기 위하여 미생물 부착 전과 후의 담체 표면을 전자현미경(SEM Hitachi S-450)으로 관찰하였다. 담체의 처리효율을 평가는 자체 제조 담체 2종과 기존상용화 담체(R-635)를 각각 충진하여 Table 2의 실험장치 I 조건에 따라 수행하여 톨루엔 처리효율을 비교하였다.

2.3.2 자체 개발담체를 충진한 Biotrickling filter의 성능 및 운전인자 평가

전통적인 biofilters의 경우처럼, 대기오염 제어를 위한 biotrickling filter의 성능과 운전인자는 제거효율, 오염물 제거능력, 공탑체류시간(empty bed retention time, EBRT)을 동시에 고려하여야 한다. 본 연구에서는 처리대상 물질은 VOCs와 악취물질의 모델성분으로 톨루엔과 황화수소를 선정하였다. 톨루엔 단독처리 실험은 Table 2의 실험장치 I 조건을 사용하여 2종류의 담체를 각각 충진하여 동시에 수행하였으며, 톨루엔과 황화수소 동시처리 실험은 PC-1 담체를 충진하여 실험장치 II 조건을 사용하였다. 접종 미생물은 석유화학공단 종말하수처리장과 생활하수처리장에서 채취한 것을 사용함으로써 적응이 용이하도록 하였다. 접종 직후에는 저 농도(약 20 ppmv) 톨루엔를 포함한 공기를 반응조 상단으로부터 주입하면서 준비된 nutrient 용액을 공급하여 미생물을 적응시켰다.

영양물질 조성은 톨루엔을 처리하는 반응조에는 nitrate를 전자수용체 및 질소원으로 하여, micronutrient도 함께 사용하였다. 반면, hydrogen sulfide를 처리하는 반응조에는 질소원으로는 요소를 사용하였으며, micronutrient는 담체 자체가 50%는 천연물질로 구성되어있어, 공급하지 않았다. 그러나, H_2S 산화에 따른 pH 조절을 위해 buffer로써, phosphate salt와 sodium carbonate를 함께 사용하였다. 거의 모든 실험은 약 10일간의 적응기간을 거친 후 유입 Target 성분농도 및 유량 변동실험을 실시하였다. 반응기내의 미생물 과대 성장을 방지하기 위한 Biomass control 방법으로 역세척(back washing) 방법을 사용하였다. 약 60 L의 물과 공기를 사용하여 약 15분간 실시하였다.

제거효율 측정을 위하여 유입농도와 유출농도를 측정하였다. 1 L Tedar Bag에 포집하여 gas tight syringe를 사용하여 GC-FID & FPD(PerkinElmer Autosystem GC)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합 플라스틱계 미생물고정화 담체의 성능평가

3.1.1 복합담체의 물리적 특성 및 기존 상용화 담체와 처리효율 비교

본 연구에서 제조된 담체와 기존 상용화 담체(R-635)의 물리적 특성 측정 결과는 Table 3에 나타내었다. 자체 개발 담체(ABS계, PP계)는 기공형태가 물질이동이 용이한 Open cell type으로 물리적 특성은 거의 유사하였다. 상기 담체를 충진한 lab-scale biotrickling filter을 동일조건에서 톨루엔 처리효율 평가결과를 Table 4에 나타내었다. 톨루엔 부하량(loading rate)을 44 g/bed m^3 · hr, 100 g/bed m^3 · hr 유입 조건에서 평가한 결과는 Table 4, Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 모든 담체가 95% 이상 높은 제거효율을 나타내었으며, 자체개발 담체 2종의 제거효율의 차이는 거의 없는 것으로 나타났다. 본 연구의 자체개발 담체는 R-635에 비해 비중이 상대적으로 낮은 장점이 있으며, 처리효율 및 미생물 부착성 등은 유사하였다. 가격측면에서는 국내 세라믹 담체에 비하여 1/3 수준, R-635 가격에 비하면 1/10 이하이었다. 따라서, 본 연구의 담체는 기존 상용화된 세라믹담체보다 제거효율 면에서는 유사하고 경제적인 측면에서 우수한 것으로 확인되었다.

Table 3. Physical characteristics of woodchip-contained plastic media and R-635

Item	Woodchip/plastic media		*R-635
	ABA-1 (A)	PC-1 (B)	
Dimension (Dia. × length)	5 mm × 5~10 mm		6 mm × 0.5 ~ 10 mm
Total pore volume (mL/g)	0.31 ~ 0.42	0.45 ~ 0.47	0.39 - 0.47
**Effective Pore Area (m^2/g)	0.046 ~ 0.06	0.038	0.074 - 0.094
Pore type	Open cell	Open cell	Open cell
Apparent density (g/mL)	1.12 ~ 1.29	1.27 ~ 1.30	1.54 ~ 1.63
Bulk density (g/mL)	0.83	0.81	0.96

Table 4. Comparison of toluene removal efficiency in ABA-1 and R-635 packed in biotrickling filters

구분	Time[1)]	P.drop[2)]	C_{in}[3)]	C_{out}[4)]	Load[5)]	E.C[6)]	R.E(%)[7)]	
ABA-1	16	1	106	1.5	28.2	27.8	98.6	1st bw
	24	1	401	7.5	106.8	104.8	98.1	2nd bw
R-635	16	2	107	1.7	28.5	28.0	98.4	1st bw
	24	1	391	13.6	104	100.4	96.5	2nd bw

1) Lapse time (hr) after backwashing
2) Pressure Drop (mmH_2O)
3),4) Inlet/Outlet Concentration(ppmv)
5) Toluene Load (g/bed m^3 · hr)
6) Elimination capacity (g/bed m^3 · hr)
7) Removal efficiency (%)

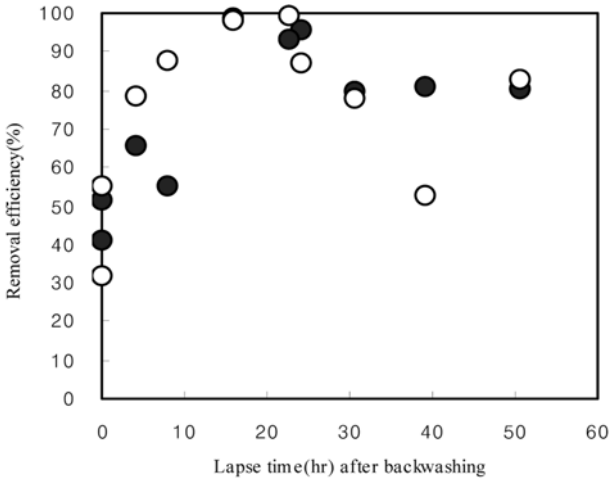

Fig. 3. R.E (%) after backwashing (○ ABA-1, ● R-635).

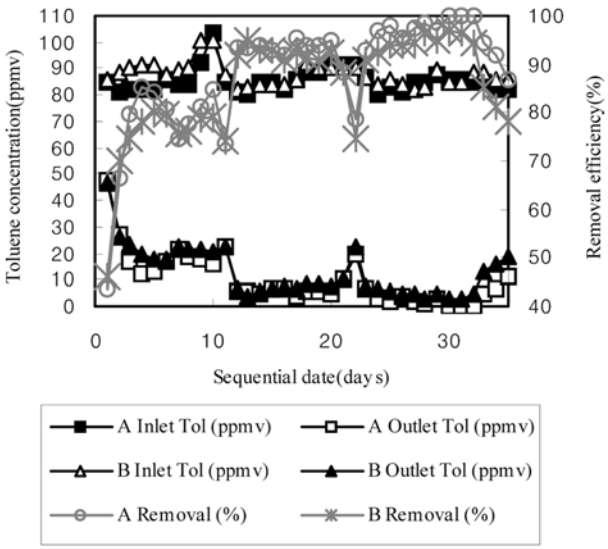

Fig. 4. Toluene removal efficiency of ABA-1 (A) and PC-1 (B) media.

3.1.2 미생물 부착특성 및 장기간 운전 후 사용 담체의 특성변화

담체는 일정한 공간 내에서 미생물들이 연속적으로 폐가스의 산화반응을 수행할 수 있도록 하는 큰 비표면적, 높은 흡수율과 기공율을 가진 생물 친화성인 것이 바람직한데 장기간 운전을 할 경우 담체의 물성 변화가 일어날 수가 있다. 따라서 본 연구에서는 선정된 미생물 담체의 장기간 운전을 통해 충진 담체에서 발생할 수 있는 담체의 분해 및 농축에 의한 공극의 막힘 현상이나 비표면적, 흡수율 및 기공율 변화 등의 물성 변화를 전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope)을 통해 조사하였다. Fig. 5는 자체개발담체의 미생물을 부착하기 전후 담체의 외관 및 표면 미세구조를 나타낸 것으로서 담체의 표면이 거칠고, 미세한 다공성이 많이 보유하고 있어 공극 미생물이 부착하기에 적당한 서식 환경을 가진 표면을 형성한 것이 관찰되었다. 또한 Fig. 6은 장기간 운전 후 충진 media에 부착된 미생물을 제거한 후 전자현미경으로 관찰하여 나타낸 그림으로서 장기간 운전 후에도 운전 전과 같이 표면이 거칠고 미세한 공극을 유지하고 있는 것을 알 수가 있었다. 본 실험에 사용된 충진 media는 장기간 운전 후에도 운전 전과 마찬가지로 공극의 막힘 현상이나 담체의 분해, 압밀현상 등의 변화를 볼 수가 없어 생물여과장치의 운전에 적당한 담체로 사료되어진다.

3.2. 자체개발 담체를 충진한 Biotrickling filter의 성능 및 운전인자 평가

3.2.1 운전조건 변화에 따른 톨루엔 제거효율(실험장치 I)

ABA-1(ABS계 담체)을 충진한 반응기 A에서 유입가스량을 25 L/min(EBRT 42 sec)로 일정하게 유지하고 질산성 질소농도를 COD : N ratio가 100 : 1~20 : 1로 조정하여 유입하였다. 주입농도를 단계적으로 증가시켜서 톨루엔 부하량을 변화시켰다. 120일간 연속 운전시 제거효율을 평가하였다. 초기적응기간 10일부터 약 20일 간격으

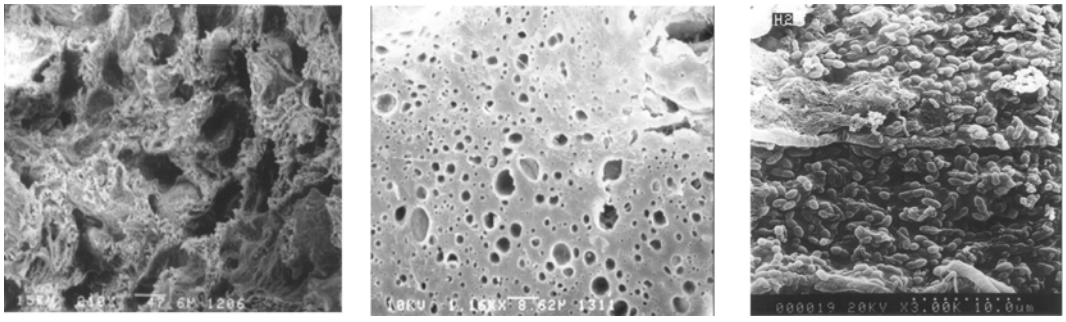

Fig. 5. SEM images of raw media and biofilm-attached media ((a) PC-1 media(raw), (b) Porous structure of ABA-1 raw media, (c) PC-1 media (biofilm-attached).

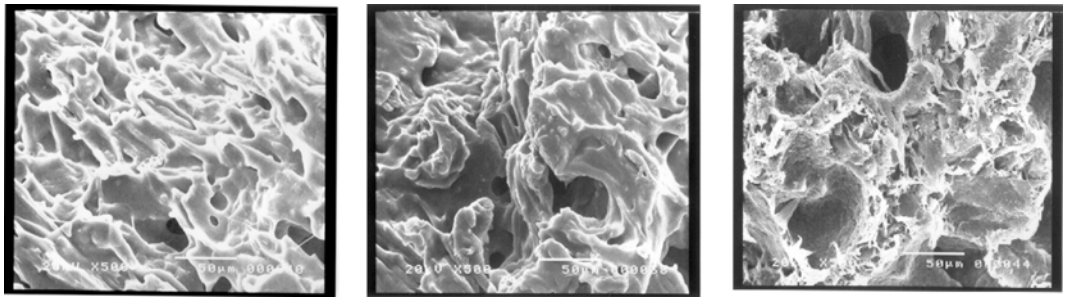

Fig. 6. SEM images of used media after long-term operation in biotrickling filter ((a), (b) ABS-1 media, (c) PC-1).

Table 5. Removal efficiency of toluene as a function of inlet concentration and nitrate concentration (Packing material was ABA-1)

Operation (days)	Tol Inlet (ppmv)	Tol load rate (g/bed m^3 · hr)	Tol.degraded (g/m^3 bed.hr)	$COD_{TOL.}$ load rate (kg/bed m^3.day)	COD : N rate	Avg. R.E (%)
1~11	86	30.3	23.0	2.3	100 : 1	76
12~23	86	30.4	27.9	2.3	100 : 2	92
24~35	84	29.5	28.5	2.2	100 : 5	96
36~41	154	54.2	40.3	4.1	100 : 2	74
42~50	161	56.6	44.9	4.3	100 : 5	79
51~56	159	55.9	53.7	4.2	100 : 10	96
57~65	255	89.9	67.0	6.8	100 : 2	75
66~76	257	90.6	72.2	6.8	100 : 5	80
77~85	262	92.3	82.1	6.9	100 : 10	89
86~120	100	35.6	32.8	2.7	100 : 5	92

로 유입농도를 85, 160, 260 ppmv으로 증가시키고 다시 100 ppmv로 유입농도의 변화에 따른 톨루엔 처리효율 및 제거능 평가결과를 Table 5에 나타내었다. 초기 4일 운전 후 제거효율이 증가되어 식종미생물이 충진 media 및 초기 톨루엔농도에 잘 적응하는 것으로 나타났다. 평균유입농도를 85~250 ppmv에서 평균적으로 5~10일의 안정화 시간 후 최대 제거효율에 도달하는 것으로 평가되었다. 단계적으로 유입농도를 증가시키면 농도의 증가에 따라 최대제거효율에 도달하는데 더 많은 적응시간이 소요되었으며, 최대제거효율도 다소 감소하였다.

상기 실험에서 고농도 톨루엔유입에 따른 미생물 증식으로 인한 톨루엔 처리효율 감소를 방지하기 위하여 주기적으로 역세척 방법으로 반응조의 제거성능을 회복하였다. 톨루엔 유입농도 85 ppm(부하량 27.4 g/bed m^3 · hr에서는 10일에 1회 정도, 유입농도가 160 ppm(부하량 51.7 g/bed m^3 · hr)에서는 6~7일에 1회 정도의 역세척이 필요하였다. 즉 유입되는 누적 toluene 부하량 약 7 kg/bed m^3 · hr에 1회씩의 역세척이 필요함을 알 수 있었다.

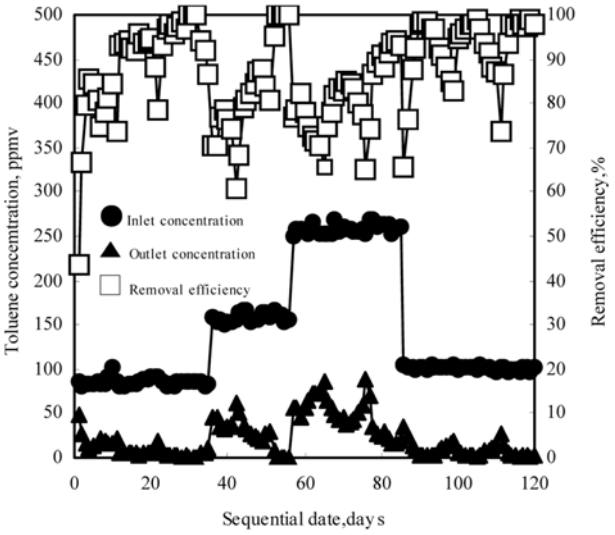

Fig. 7. Long-term performance of biofilter A with respect to toluene removal at an EBRT of 42 sec.

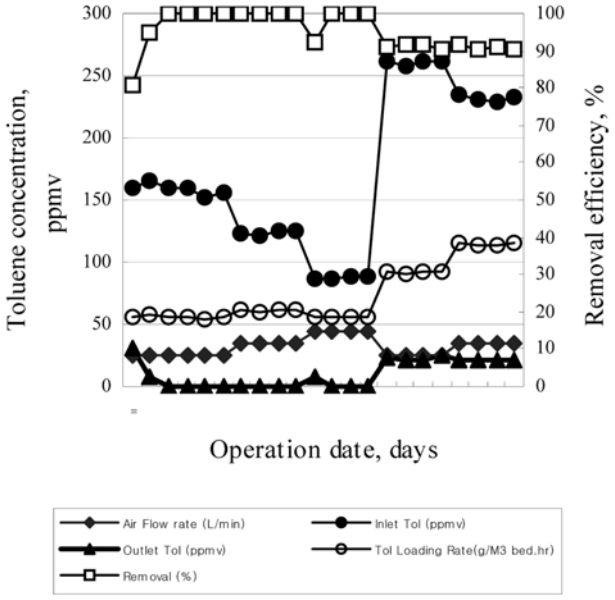

Fig. 8. Toluene removal efficiency on effect of volumetric loading.

Toluene load을 일정하게 유지하고, 유량 변동에 따른 EBRT를 42, 30, 23 sec로 변경하여 실험한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 질소원으로서의 nitrate를 충분한 량을 공급하고, 적절한 주기로 역세척을 할 경우, 유입유량과 농도에 상관없이 대부분 90% 이상의 처리 효율을 얻을 수 있었으며, 특히 23 sec의 gas 체류 시간으로 단위 시간당, 단위 반응조 m^3 당 약 55 g의 toluene을 처리 할 수 있는 것으로 나타났다.

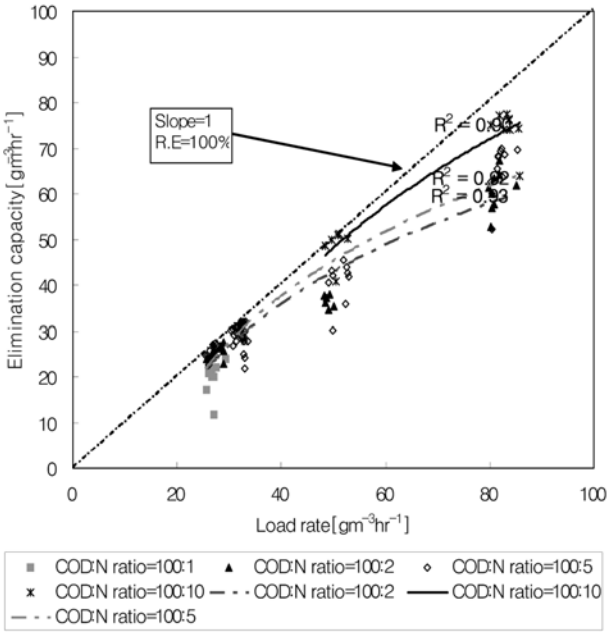

Fig. 9. Toluene elimination capacity vs. load rate for inlet concentration and Nitrate concentration.

3.2.2 질소영양물질의 농도변화에 따른 톨루엔 제거효율

호기성조건에서 산소는 biomass 성장과 VOC의 산화를 위한 1차 전자수용체로 작용한다. 산소제한은 liquid phase와 biofilm내부에서 산소전달에 대한 확산저항 때문에 biofilteration에 심각한 문제를 유발할 수 있다. 폐가스 중 산소농도는 일반적으로 오염성분의 농도보다 훨씬 높다, 그러나 산소의 낮은 용해도 때문에 biotrickling filter의 성능은 biofilm내에서 O_2 확산에 의해서 제한될 수 있다(Kirchner et al., 1992, 1996). Nitrate는 성장영양인자로 작용하거나 산소가 제한될 때 VOC의 호흡을 위한 전자수용체로 작용할 수 있다. 미생물성장에 필수적인 영양물질인 질소성분으로 암모니아(NH3)와 nitrate가 주로 사용된다. Smith et al.(1994)의 이전 연구에서 영양물질 중 질소성분으로 암모니아성 질소를 공급하는 경우에는 반응기에 질산화가 일어나 VOC제거효율을 감소시키는 것으로 나타났다. 따라서, 톨루엔 제거실험에서는 질소성분으로 nitrate만을 유일한 질소원으로 사용하였다.

톨루엔 유입 부하량과 질산성 질소의 농도의 변화에 따른 (COD : ratio 100 : 1~100 : 10) 제거효율 및 최대처리능 평가 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Toluene과 질소이온의 부하량을 변화시킬 경우, 질산성 질소이온 농도증가에 따라 제거효율과 bed당 제거량도 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 질소이온 성분의 biofilm내에서의 확산전달이 toluene의 제거효율 및 최대 제거량을 결정짓는 요소임을 시사하고 있다.

Table 6. Combined removal of H2S and Toluene in a neutral single-stage biotrickling filter

Days	H_2S Inlet (ppmv)	H_2S 제거율 (%)	Toluene Inlet (ppmv)	Toluene Removal (%)	H_2S Load (g/M^3hr)	H_2S Removal ($g\text{-}S/M^3hr$)	Toluene Load (g/M^3hr)	Toluene Removal (g/M^3hr)	pH	T (^oC)	P.drop (mmH_2O)
1	11.4	97.2	17.9	51.7	3.59	3.49	16.19	8.38	4.56	25	3
3	10.3	97	21.3	98.7	3.24	3.14	19.23	18.99	7.3	25	4
6	36.5	99.9	48.4	62.4	11.46	11.46	43.71	27.27	7.1	25	4
10	42.3	100	54.2	100	13.26	13.26	48.86	48.84	6.8	26	4
11	35.1	100	40.5	98.5	11.02	11.02	36.57	36.03	6.5	25	4
12	32.6	100	40	74.8	10.24	10.24	36.12	27	5.3	25	4
14	26.8	100	17.6	91.4	8.39	8.39	15.84	14.48	8.1	26	3
18	55.3	97.6	19.8	98.2	17.34	16.93	17.85	17.53	7.6	26	4
23	45.4	100	20.2	99	14.21	14.21	18.18	17.99	7.46	26	5
24	47.4	100	18.7	93.7	14.86	14.86	16.86	15.79	5.7	26	5
26	35.4	100	18.7	98.6	11.08	11.08	16.83	16.6	7	26	4
27	40.1	100	19.3	99.2	12.6	12.6	17.43	17.29	6.3	25	4
28	38.7	100	18.8	99.1	12.11	12.11	16.92	16.78	7.4	26	4
30	101.9	100	19.2	99.3	31.74	31.74	17.19	17.07	7.9	28	4
31	99.9	99.8	22	99	31.17	31.11	19.73	19.54	7	27	4
32	94.9	100	21.4	88.8	29.32	29.32	19	16.87	5.3	30	4
33	90.5	100	22.8	98.8	28.24	28.23	20.45	20.2	7.8	27	4
35	100.7	96.4	21.5	86.5	31.11	30	19.09	16.51	7.3	30	3
36	170.5	91	19.6	84.7	53.2	48.4	17.58	14.9	7	27	3
37	203.5	99.8	19.3	66.4	63.07	62.97	17.2	11.41	7.3	29	5
39	564.9	99.8	44.16	75.6	88.72	88.53	19.94	15.08	7.9	25	2
41	556.8	97.4	46.77	76.6	88.03	85.78	21.26	16.29	6.3	23	2
42	629.3	99.1	47.21	82.4	99.16	98.25	21.39	17.62	6.7	24	2
44	621	99.7	46.57	55.1	98.19	97.89	21.17	11.67	7.2	23	2
45	632.6	99.5	45.13	38	100.36	99.83	20.58	7.82	7.1	22	2
46	616.8	99	42.3	57.9	97.19	96.22	19.16	11.1	7.1	24	2
47	607.8	98.1	53.8	57.5	96.75	94.91	24.62	14.16	6.8	21	2
48	634.1	99.6	48.2	64.1	100.26	99.9	21.91	14.04	7.3	23	2

3.3. 톨루엔/황화수소 동시 제거 특성

VOCs(Model compound-Toluene)의 생물학적 산화는 중성pH 조건에서 최대처리능을 나타내는 heterotrophic미생물에 의하여 제거되어진다. H_2S의 생물학적 산화는 무기 carbon을 탄소원으로 이용하는 autotrophic bacteria와 유기carbon을 이용하는 heterotrophic bacteria가 모두 기여하는 것으로 알려져 있다. Chung et al.(1996a,b) 등의 연구 결과에서 저농도 H_2S(20 ppm 이하)의 생물학적 산화의 경우, 유기탄소를 이용하는 heterotrophic bacteria가 무기탄소원 이용하는 autotrophic bacteria보다 우수한 것으로 나타났다.

본 연구에서는 운전 pH를 중성으로 하여 heterotrophic bacteria에 의한 황화수소와 톨루엔의 동시 제거 특성을 평가하였다. 48일 동안 H_2S 유입농도를 18 ppm에서 단계적으로 640 ppm까지 증가시키면서 H_2S와 톨루엔의 동시 제거 효율 평가 결과를 Table 6과 Fig. 10에 나타내었다. H_2S 제거효율은 유입농도(최대 640 ppmv까지)에 상관없이 97% 이상 높게 나타났다. 동시 유입된 toluene 제거율은 동시에 유입된 황화수소의 농도에 따라 다르게 나타났다. H_2S 유입부하농도가 100 ppmv 이하인 경우, 톨루엔 제거효율이 95%이상 높게 나타났고, 황화수소가 단계적으로 고농도로 유입될 경우, H_2S 유입농도가 170~200 ppmv에서는 75.6% 톨루엔 제거율, 550~630 ppmv에서 63% 톨루엔 제거효율을 나타냈다. 농도 증가에 따라 최저 38% 톨루엔 제거효율 까지 감소되었다. 즉, pH를 가능한 중성으로 유지하면서 운전한 biotrickling filter는 H_2S 농도 증가에 따라 톨루엔 제거효율은 감소함을 알 수 있었다. pH 중성에서 고부하의 H_2S 처리시에도 무

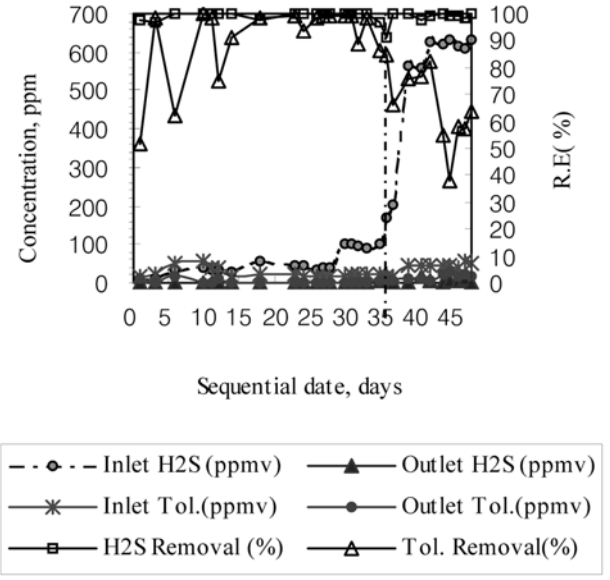

Fig. 10. Combined removal of H_2S and toluene in a neutral single-stage biotrickling filter; stepwise increase of inlet H_2S from 10.4 to 634 ppm, inlet toluene 17.6~54.2 ppm (0.024~0.074 g/m^3)

기 carbon을 주 탄소원으로 이용하는 autotrophic bacteria가 주된 역할을 함을 알 수 있었다. 또한, H_2S 부하량을 낮게 유지하면 톨루엔과 H_2S를 single-stage biotrickling filters에서 동시에 처리가능 함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구의 목적은 기존의 플라스틱계의 담체의 단점을 보완하기 위하여 천연소재인 Woodchip을 혼합 성형 가공한 새로운 담체의 개발과 이를 담지한 biotrickling filter의 VOCs 및 악취성분의 제거 성능 평가 및 운전영향인자를 평가하는 것이었다. 본 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

자체개발 담체와 미국산 ceramic 계열 담체(R-635)의 성능 평가결과 최대 제거효율면에서 모두 90% 이상의 높은 처리효율을 나타내었으며, 제조원가 면에서 자체개발 담체가 우수한 것으로 평가되었다.

톨루엔제거효율은 유입농도 260 ppmv, 가스유입량 1.5 m^3/hr, COD: N ratio 100 : 10, EBRT 42s 조건에서 90% 이상의 높은 제거효율을 나타내었으며, 최대제거용량은 77 g/bed m^3 · hr이었다.

본 연구에 사용된 바이오트리클링 필터의 내부순환수의 높은 buffering capacity로 운전 pH를 거의 중성으로 조절이 가능하였으며, pH 중성조건에서 H_2S와 Toluene을 동시에 효과적으로 처리할 수 있었다. 그러나 H_2S를 단계적으로 증가함에 따라 톨루엔 제거효율은 감소되었다. 즉, pH중성에서 고부하의 H_2S 처리시에도 주 탄소원은 무기 carbon을 이용하는 autotrophic bacteria가 주된 역할을 하며, 톨루엔과 같은 VOC를 H_2S와 동시에 처리하기 위해서는 H_2S부하가 낮아야 함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

임재신, 구자공, 박상진, 1998, 다공성 세라믹 Biofilter를 이용한 Toluene 가스제거, 한국대기보전학회, **14**(6), 599-606

홍성호, 이충식, 이제근, 2005, 제올라이트/폴리에틸렌 복합담체를 이용한 Biotrickling Filters에서 톨루엔 제거특성, 대한환경공학회지, **27**(6), 573-580.

Annual Meeting, The Air & Waste Management Association (Ed. and Publ.) Pittsburgh, PA.

Chung, Y.C., Huang, C., and Tseng, C.P., 1996a, Biodegradation of hydrogen sulfide by a laboratory-scale immobilized Pseudomonas putida CH11 biofilter. *Biotechnol. Prog.* **12**, 773-778.

Chung, Y.C., Huang, C., and Tseng, C.P., 1996b, Operation optimization of thiobacillus thioparus CH11 biofilter for hydrogen sulfide removal. *J. Biotechnol.* **52**, 31-38.

Cox, H. H.J. and Deshusses, M.A., 2000, Combined removal of H_2S and toluene in a single-stage biotrickling filter. Paper #773. In: Proc. Air & Waste Manage. Assoc.

Cox, H. H.J. and Deshusses, M.A., 1999, Biomass control in Waste air biotrickling filters by protozoan predation, *Biotechnol. Bioeng.*, **62**(2), 216-224.

Deshusses, M.A., 1994, Biodegradation on mixtures of ketone vapors in biofilters for the treatment of waste air, PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurch.

Dragt, A.J and van Ham, J., Eds., 1992, Opening Address, in Biotechniques for Air Pollution Abatement and Odour Control Policies, Elsevier Scicence, Amsterdam, p. 3.

Biswas, and Brenner, Richard C., 1998, Evaluation of Trickle bed air Biofilter Performance as a Function of Inlet VOC Concentration and loading, and biomass control, *Journal of the air and waste management Association*, **48**, 627-636.

Fortin, N.Y. and Deshusses, M.A., 1999, Treatment of methyl tert-butyl ether vapors in biotrickling filters. 1. Reactor startup, steady-state performance, and culture characteristics. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2980-2986.

Kazenski, S.L. and Kinney, K.A., 2000, Biofiltration of paint spray booth emissions: packing and media considerations and VOC interactions. Paper #614. In: Proc. Air & Waste Manage.

Assoc. 2000 Annual Meeting, The Air & Waste Management Association (Ed. and Publ.) Pittsburgh, PA.

Kirchner, K., Wagner, S., and Rehm, H.-J., 1996, Removal of organic air pollutants from exhaust gases in the trickle-bed bioreactor. Effect of oxygen. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **45**, 415-419.

Kirchner, K., Wagner, S., and Rehm, H.-J., 1992, Exhaust gas purification using biocatalysts (fixed bacteria monocultures) the influence of biofilm diffusion rate (O_2) on the overall reaction rate. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **37**, 277-279.

Mpanias, C.J. and Baltzis, B.C., 1998, An experimental and modeling study on the removal of mono-chlorobenzene vapor in biotrickling filters. *Biotechnol. Bioeng*. **59**, 328-343.

Oh, Y.S. and Bartha, R., 1997, Removal of nitrobenzene vapors by a trickling air biofilter. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol*. **18**, 293-296.

Smith, F.L., Suidan, M.T., Sorial. G.A., Biswas, P. and Brenner, R.C., 1994. Trickle Bed Biofilter Performance : Biomass Control and N-nutrient Effects. *Proceedings of the water Environment Federations 66th Annual Conference 66th and Exposition*, Chicago, IL, October, p. 15-19.

Sorial, G.A., Smith, E.L., Suidan., M., Biswas, P., and Brenner, R.C., 1997, Performance of peat biofilter: impact of the empty bed residence time, temperature and toluene loading, *J. Hazardous materials*., **53**, 19-33.

Tang, H.M. and S. J. Hwang., 1996, Waste gas treatment in biofilter, *J. Air & Waste Manage. Assoc*., **46**, 349-354.

Utgikar, V., Govind, R., Shan,Y., Safferman, S., and Brenner, R.C., 1991, Biodegradation of volatile organic chemicals in a biofilter. *in Emerging Technologies in Hazardous Waste Management II*; Tedder, D.W and Pohland, F.G., Eds.,; ACS Symposium Series, American Chemical Society: Washington, D.C., p. 233-260.

Weber, F.J. and Hartmans, S., 1995, Prevention of clogging in a biological trickle-bed reactor removing toluene from contaminated air, *Biotechnol. Bioeng*., **50**(1), 91-97.