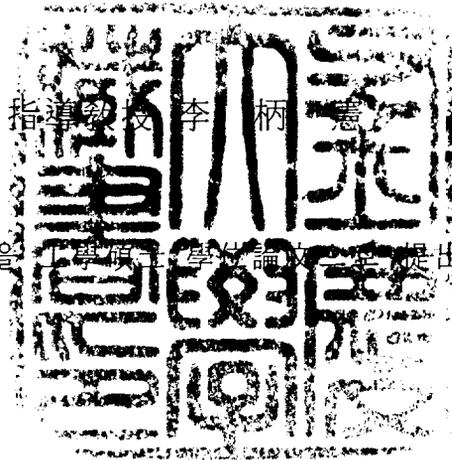


工學碩士 學位論文

Biofilter를 이용한 생물학적 탈취기술에
관한 연구



2002年 2月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

賓 正 仁

賓 正 仁의 工學碩士 學位를 認准함

2001 年 12 月

主 審 工 學 博 士 李 濟 根



委 員 工 學 博 士 李 民 圭



委 員 工 學 博 士 李 柄 憲



목 차

목 차	i
표 차 례	iii
그 림 차 례	iv
A b s t r a c t	vi
1. 서 론	1
2. 문헌연구	3
2.1. 악취 특성 및 제거방법	3
2.1.1. 악취(냄새)의 특성	3
2.1.2. 물리·화학적 탈취법	8
2.1.3. 생물학적 탈취법	10
2.2. 담체충전형 생물탈취(Biofilter)	12
2.2.1. Biofilter의 원리 및 장치의 구성	12
2.2.2. Biofilter의 설계 및 운전인자	15
2.2.3. Biofilter의 충전재료	21
2.2.4. 미생물의 작용에 의한 황 화합물의 순환	25
3. 재료 및 방법	28
3.1. 실험장치 및 재료	28
3.1.1. 실험장치의 구성	28
3.1.2. 충전재료	30

3.2. 시료의 분석	32
3.2.1. 가스 분석	32
3.2.2. 드레인수 분석	33
4. 결과 및 고찰	34
4.1. 화산석 충전 Biofilter	34
4.1.1. 유입농도 및 유량 변화에 따른 H ₂ S 제거 특성	34
4.1.2. H ₂ S와 NH ₃ 동시 제거 특성	44
4.1.3. H ₂ S와 Toluene 동시 제거 특성	47
4.2. 운전조건 변화에 따른 H ₂ S 제거 특성	50
4.2.1. 탄소원의 영향	50
4.2.2. Nutrient 살수량 및 살수 방법	56
4.3. 활성탄 충전 Biofilter	58
4.3.1. 흡착 및 세정에 의한 H ₂ S 제거	58
4.3.2. 유입농도 및 유량 변화에 따른 H ₂ S 제거	62
4.3.3. 상향류와 하향류 방식의 비교	66
5. 결 론	68
참 고 문 헌	70

표 차 례

Table 1. Characteristics and source of main odorous materials(환경부, 1999).	6
Table 2. Odor regulations in Korea(대기환경보전법, 2000).	7
Table 3. The relation between odor intensity and concentration(환경부, 1999).	7
Table 4. Typical biofilm process conditions for waste air treatment (Webster and Deviny, 1998).	19
Table 5. Henry's Law Coefficients of some atmospheric gases (Seinfeld and Pandis, 1998).	20
Table 6. Comparison of biofilter media(Namkoong et al., 2000).	22
Table 7. Application of bacteria species.	24
Table 8. Physical characteristics of packing material.	30
Table 9. Analytical condition of gas-chromatography.	32
Table 10. Analytical condition of ion-chromatography.	33
Table 11. Experimental results of H ₂ S removal in the various inlet concentration.	35
Table 12. Experimental results of H ₂ S removal in the various flow-rate(EBCT).	38

그림 차례

Figure 1. Internal mechanisms of a biofilter (Webster and Devinny, 1998).	14
Figure 2. Biofilter system schematic (Warren and Raymond, 1997).	14
Figure 3. Biological circulation of sulfur(Jung et al., 1994).	27
Figure 4. Schematic diagram of lab-scale biofilter.	29
Figure 5. H ₂ S removal patterns at constant air flow rate and varying inlet concentrations.	36
Figure 6. Change in H ₂ S concentration as a function of bed depth under various inlet concentration.	36
Figure 7. H ₂ S removal patterns at constant inlet concentration and varying flow-rate (EBCT).	39
Figure 8. Change in H ₂ S concentration as a function of bed depth under various flow-rate (EBCT).	39
Figure 9. Removal efficiency of H ₂ S as a function of EBCT.	40
Figure 10. Relation between inlet loading and elimination capacity in the various EBCT.	40
Figure 11. Variation of pH and sulfur under different EBCT.	43
Figure 12. Variation of H ₂ S and NH ₃ concentration under different NH ₃ inlet concentration.	45
Figure 13. Removal efficiency of H ₂ S and NH ₃ as a function of NH ₃ inlet concentration.	45
Figure 14. Variation of pH and sulfur under different NH ₃ inlet concentration. ..	46
Figure 15. Variation of H ₂ S and toluene concentration under different toluene inlet concentration.	48
Figure 16. Removal efficiency of (a) H ₂ S and (b) toluene under different toluene inlet concentration.	49
Figure 17. Variation of H ₂ S concentration under different inlet concentration in autotrophic condition.	51
Figure 18. H ₂ S removal efficiency profiles in autotrophic condition.	51

Figure 19. Relation between inlet loading and elimination capacity in autotrophic and mixotrophic condition.	52
Figure 20. Variation of pH and sulfur in autotrophic condition.	52
Figure 21. Removal patterns of H ₂ S in the various yeast extract concentration.	54
Figure 22. Removal efficiency of H ₂ S as a function of yeast extract concentration.	54
Figure 23. Variation of pH and sulfur under different yeast extract concentration.	55
Figure 24. Variation of pressure drop under different yeast extract concentration.	55
Figure 25. Effect of drainage flow-rate on pressure drop and H ₂ S removal efficiency.	57
Figure 26. Effect of spray on pressure drop and H ₂ S removal efficiency.	57
Figure 27. Removal patterns of H ₂ S by adsorption column packed with activated carbon (EBCT 15 sec, inlet concentration 100 ppm). ..	59
Figure 28. Removal of H ₂ S by physico-chemical adsorption.	59
Figure 29. Removal patterns of H ₂ S by wet scrubber packed with activated carbon (EBCT 15 sec, inlet concentration 100 ppm).	61
Figure 30. Variation of pH and sulfur of drainage.	61
Figure 31. Removal patterns of H ₂ S by biofilter packed with activated carbon at flow-rate of 4.4 L/min(EBCT 15 sec).	64
Figure 32. Variation of pH and sulfur under different inlet concentration at flow-rate of 4.4 L/min(EBCT 15 sec).	64
Figure 33. Removal efficiency of H ₂ S as a function of inlet loading under various EBCT.	65
Figure 34. Relation between inlet loading and elimination capacity in the various EBCT.	65
Figure 35. Variation of H ₂ S removal efficiency as a function of inlet concentration under different flow type (EBCT 10 sec).	67
Figure 36. Variation of H ₂ S concentration as a function of bed depth under different flow type(EBCT 10 sec).	67

A Study on Biological Deodorizing Technology Using Biofilter

Jung-In, Bin

Department of Environmental Engineering, Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Recently, people have encountered numerous pollution problems associated with bad odor. Smelly pollutants not only aggravate the neighborhood but can also cause health effects. In addition, odor-based complaint has become one of the most common problems for public officials concerned with air pollution.

Biological deodorization is attracting attention as an alternative method to physical and chemical treatment, mainly due to energy-saving and easy maintenance features.

Acryl pipes(9 cm ϕ \times 150 cm, 6 cm ϕ \times 70 cm) were packed with volcanic rocks(scoria) and activated carbons. In the continuous experiment, H₂S gas at different concentrations(85~1,500 ppm) was introduced to the biofilter inoculated with *Bacillus* sp. as H₂S oxidizer. Various tests have been conducted to evaluate the effect of H₂S inlet concentration and EBCT on H₂S elimination, and to determine the maximum elimination capacity. The effect of operating parameters on the removal efficiency and capacity was evaluated.

As a results, biofilter using scoria and *Bacillus* sp. could get the stable removal efficiencies more than 99.9 % for the EBCT range from 60 to 11 sec at the 250

ppmv of H₂S inlet concentration. When the retention time was reduced to 5.5 sec, the H₂S removal efficiency decreased by about 10 percent, and H₂S elimination capacity was determined to be 254 g-H₂S/m³/hr (7.6 g-H₂S/kg-media · day) in this condition. H₂S removal efficiencies greater than 99.9 % were observed in the range of inlet H₂S concentration from 30 to 1,100 ppmv at a constant gas flow rate of 15.2 L/min (EBCT 30 sec).

Biofilter using activated carbon and *Bacillus* sp. could get the stable removal efficiencies more than 99.9 % for the H₂S inlet concentration range from 100 to 600 ppm at EBCT of 15 sec. When the H₂S inlet loading was less than 200 g-H₂S/m³ · hr, removal efficiency reached 100 %. The H₂S removal efficiency of 80 and 60 % was achieved at high inlet loading of 300 and 400 g-H₂S/m³ · hr, respectively. H₂S elimination capacity was determined to be 258 g-H₂S/m³/hr (10.67 g-H₂S/kg-media · day).

NH₃ was neutralized with SO₄²⁻, which is the final product of the oxidation of H₂S by the bacterium. When the biofilter was in an autotrophic condition, low H₂S removal efficiency was observed. However, the H₂S removal efficiency increased with increasing yeast extract concentration. At the 400 mg/L of yeast extract concentration, H₂S removal efficiency reached 100 %.

The main metabolic product of H₂S oxidation was determined to be sulfate, and the conversion ratio was dependent on the H₂S inlet loading and growth condition.

1. 서 론

본 논문은 대표적인 생물탈취법인 Biofilter를 이용한 악취제거 특성에 관한 연구 결과로서 화산석과 활성탄을 담체로 충전한 실험실 규모의 반응장치를 이용하여 황화수소 등에 대한 운전조건 변화에 따른 제거 특성을 살펴보고자 하였다.

악취는 인체의 유해성보다도 심미적인 거부감을 준다. 우리나라는 도시화와 인구집중이 가속화됨에 따라 인구밀집지역에 환경기초시설의 건설이 불가피하며, 지역주민의 설득과 원활한 보급을 위하여 악취의 완벽한 제어가 필수적이다(유영석, 1998). 또한 종래의 환경규제는 매연, 먼지, 가스상 물질 등 인간에게 직접적인 피해를 주는 물질의 규제에 초점을 맞추고 있었으나 현재는 2차 오염물질인 휘발성유기오염물질, 오존 등이나 소음, 진동 및 악취 등 감각공해에 의한 피해 감소 쪽으로 옮겨가고 있는 실정이다(부산광역시, 1995).

우리나라에서도 악취가 사회적인 문제로 관심이 증가되면서 악취의 분석 및 규제에 관한 내용이 대폭 강화되고 있다(이은영, 1999). '96년과 '97년에 울산 및 여천공단 지역이 대기질 규제지역 및 특별대책지역으로 지정되는 등 우리나라에서도 '90년대 초반부터 악취가 점차 사회적으로 대두되고 있는 악취문제 해결을 위해 8개 화학물을 악취물질로 지정하고 배출허용기준을 설정하는 등 다각적으로 노력하고 있으나 유감스럽게도 악취로 인한 민원이나 악취 중점관리업소의 수는 급격히 증가하고 있는 추세이다(박상진, 2001).

지금까지 악취 제거를 위한 다양한 물리화학적 방법들이 사용되어 왔다. 그러나 습식세정, 흡착법, 직접연소법, 촉매산화법, 매스킹법 등과 같은 기존의 물리화학적 방법은 오염가스의 제거효율은 높지만 시설비 및 재료비, 약품비 등과 같은 조업비가 많이 소요되어 저농도의 폐가스를 배출허용치까지 감소시키는데 비경제적이며, 2차 오염물질을 발생하는 단점이 있다(박상진 등, 1999; 홍성도 등, 2000).

이러한 기존 악취처리방식의 문제점들을 보완하는 많은 연구가 진행되어 왔으며, 최근에는 미생물을 이용한 오염물질의 저감에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 악취제거에 사용되는 바이오필터(Biofilter)는 그 응용원리에 있어서 폐수의 생물학적 처리 및 오염된 토양의 정화에 쓰이는 것과 유사한 것으로 1923년 H₂S 제거방법으로 제안된 바 있으며, 비교적 최근에 집중적으로 이용하기 시작하여 새로운 대기오염제거기술로 정착하였다. 이러한 생물학적 탈취공정은 시설비와 운전비용이 저렴할 뿐만

아니라 낮은 에너지 소비량과 2차 공해처리를 해야하는 잔류물이 없는 이유로 그 이용 폭을 넓혀 나가려는 노력을 경주하고 있어 유망기술로 알려져있다(Van *et al.*, 1997; Devinny *et al.*, 1999; 이해경과 백승훈, 1999; 박상진 등, 1999).

토양탈취상(soil bed)은 초기에 대표적인 생물탈취기술로써 널리 사용되어 왔으며, 1960년대 이후 퇴비나 피트를 충전한 Biofilter의 경우 재료구입의 용이성, 저렴한 가격, 우수한 제거효율이 인정되었다. 그러나 토양탈취상과 퇴비/피트 Biofilter의 경우 낮은 통과유속과 압밀에 의한 압력손실의 증가, 담체 자체가 분해되고 단회로현상이 일어나는 등의 단점이 있었다. 1980년대에는 이러한 문제점을 해결하기 위해 밀폐형 시스템을 도입하고 새로운 담체를 개발하였으며, 자동화 시설을 설치함으로써 다양한 현장에 적용한 결과 높은 효율성이 인정되었다. 최근에는 슬래그, 세라믹, 특수스폰지 등 무기성 재료를 탈취용 담체로 많이 사용하고 특정 성분에 대한 분해능이 뛰어난 미생물 균주의 선택적 접종에 따른 제거능의 향상에 관한 연구가 진행되고 있다 (Yang and Allen, 1994; Furusawa *et al.*, 1984; Togashi *et al.*, 1986; Cha *et al.*, 1994; 박상진 등, 1999).

최근 비교적 우수한 생물탈취법이 개발되고 우리나라의 악취기술수요도 증가됨에 따라 이에 대한 연구와 관심을 기울여야 한다. 생물탈취는 경제성 면에서 월등하므로 효율 및 반응 속도가 높은 공정개발이 절실히 요구된다(유영석, 1998). 기존 연구 결과 보고에 의하면 대부분이 특정 담체를 충전한 Biofilter에 대한 제거효율 및 제거능에 대한 연구와 더불어 pH, 온도 등과 같은 운전인자에 대한 영향을 파악하는데 중점을 두고 있다. 그러나 현장에 적용함에 있어서 발생 가능한 문제점을 예측하고 해결하는데 필요한 연구와 요구되어지는 제거효율에 도달하기 위한 적합한 운전조건을 제시할 수 있는 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 충전담체로 제주도 화산석과 활성탄을 사용하고 탈취 미생물 균주로 *Bacillus* sp.를 채택한 Biofilter를 이용하여 대표적인 악취 유발물질 중의 하나인 황화수소에 대한 제거 특성을 살펴보고, 유입농도 및 유입유량의 변화에 따른 제거효율 및 최대 제거용량을 산정하였다. 또한 2성분 악취의 동시 제거 특성을 고찰하고 영양조건과 살수방법 등의 운전인자들에 대한 평가를 수행하였으며, 폐가스의 상향류와 하향류 유입방식에 대한 비교 실험을 수행하였다.

2. 문헌 연구

2.1. 악취 특성 및 제거 방법

2.1.1. 악취(냄새)의 특성

대기환경보전법상의 정의에 의하면 악취란 황화수소, 메르캅탄류, 아민류, 기타 자극성 있는 기체상 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새(대기환경보전법, 제2조)로 사람에게 특정냄새 자체로 심리적, 정신적 피해를 주는 감각오염의 한 형태이다. 악취는 발생물질의 종류와 배출원이 다양하고 여러 물질이 복합적으로 작용하며 생활환경과 사람의 심리상태에 따라 오염도에 대한 인식이 달라지는 특성도 있어 다른 대기오염물질과는 달리 효과적으로 발생원을 관리하고 저감대책을 수립하는 데에 어려움이 있다. 악취를 관리하는데 있어 무엇보다 중요한 것은 이러한 악취의 특성을 살피고 이에 맞게 오염원을 관리해 나가는 것이라 할 수 있다(환경부, 1999).

가. 악취의 특성

냄새를 유발하는 물질의 종류는 매우 다양하며, 과거 일본에서 조사한 바에 따르면 주요 악취오염물질만도 1,000여종에 이른다고 한다. 냄새는 물질의 종류에 따라 차이가 있으며, 이러한 물질중 일부가 악취로 인식하게 된다. 대부분의 악취물질은 분자량이 30~150의 저분자화합물이거나 비교적 휘발성이 큰 물질로써 대표적인 악취화합물 12종류의 발생원과 성상을 Table 1에 나타내었으며, Table 2와 3에는 각각 현행 대기환경보전법상 악취물질 배출허용기준과 악취세기별 농도를 나타내었다.

일정한 냄새를 악취로 인식하는 데에는 지역특성, 생활수준 등 사회문화적인 특성과 성별, 연령, 건강상태, 흡연습관 등 개인적인 특성이 중요하게 작용한다. 예민한 사람과 둔감한 사람이 악취를 느끼는 정도를 구별하는 한 예로서 최소감지농도(Threshold)의 경우 냄새물질에 따라 10배 이상의 차이가 날 수도 있다. 또한 동일물질에 대한 후각반응에 있어서도 개인별로 쾌·불쾌를 느끼는 정도에 차이가 있으며, 동일인의 경우에도 냄새를 맡는 빈도에 따라 차이가 있어 단기적으로는 좋은 냄새로 인식되더라도 장기적으로 노출되는 경우에는 악취로 여길 수도 있다. 이와 같이 냄새

를 감지하고, 이에 대한 쾌·불쾌도를 인식하는데 있어 사람마다 느끼는 정도가 다르므로 대기중의 악취오염도를 단순히 농도만으로 표시하기에는 어려운 점이 있다.

악취의 세기와 대기 중 악취물질의 농도 사이에는 대체로 대수 관계가 성립하는데, 이를 Weber-Fechner 법칙이라 한다(Duffee, 1968). 이는 악취물질의 농도가 감소하여도 악취의 세기는 농도의 대수에 비례하기 때문에 농도감소에 상응하는 양만큼의 세기로 감소하지 않음을 뜻한다.

또한 대기 중에 악취물질이 장기간 존재하는 경우 처음에는 이를 강하게 인식하나 시간경과에 따라 냄새에 익숙해지는 현상-냄새는 유향 분자와 후각세포와의 전기적 작용에 의하여 인지되는데 일정한 형태의 지속적인 자극으로 후각세포가 전기적으로 중화되는 현상-을 후각의 피로현상 또는 순응이라 한다. 후각의 피로나 순응에 따른 회복시간은 짧으며 자극강도와 순응시간은 비례하는 경향이 있다. 일반적으로 냄새에 대한 반응시간은 0.2~0.5 초, 순응시간은 15~30 초로 알려져 있다(양성봉, 1998).

악취는 다른 물질의 영향으로 세기가 커지거나 소멸될 수 있는데 악취의 이러한 성격을 이용한 것 중의 하나가 탈취제 또는 방향제의 활용이다. 악취는 온도와도 밀접한 관계가 있어 통상의 악취물질은 26~30 ℃에서 강한 영향을 미치며 온도가 낮아질수록 악취의 세기가 감소하는 경향이 있다. 또한 습도의 영향도 커서 60~80 %의 상대습도에서 악취에 보다 민감하게 반응한다. 악취는 또한 호흡속도, 호흡량에도 영향을 받아 호흡을 짧게 끊어 증가시키면 악취를 보다 쉽게 인지할 수 있으며, 축농증, 알러지성 비염 등 질병에 따라서도 민감도에 차이가 발생할 수 있다.

모든 생명체는 종족인식, 성적유혹, 사교, 유인, 외부로부터의 방어 등을 위하여 자의적으로 혹은 대사과정에서 냄새물질을 방출하며, 환경기초시설에서 발생하는 주요 악취성분으로써 지방산의 수화과정에 의하여 초산, 프로피온산, 부틸산 등의 냄새성분이 생성된다. 단백질과 아미노산의 혐기성 분해로 아민류가 송장 혹은 생선 썩는 냄새가 난다. 방향족 유기물은 주로 나무 종에서 발생하는 냄새성분이며 리그린의 호기성 분해에 의하여 생성되기도 한다. indole과 skatole은 질소를 포함하는 화합물로 매우 불쾌한 냄새를 가지며 단백질 물질의 혐기성분해 중에 생성된다. 황화수소는 단백질 혹은 다른 황을 포함하는 유기물의 혐기성 분해와 무산소 조건하에서 황산염의 환원반응으로 생성된다. 메르캅탄은 호기와 혐기성 상태 하에서 아미노산으로부터 생성될 수 있으나 혐기성 상태에서 훨씬 많이 발생된다(유영석, 1998).

나. 악취의 분석 및 규제

악취의 측정방법은 후각 정상인(Panell)을 이용하여 냄새를 감지하는 관능측정법과 기기분석에 의한 정량적 악취분석법인 화학성분측정법이 있는데, 악취에 대한 법적 규제를 마련하기 위해서는 우선 악취물질의 평가 지표로서의 분석방법이 명시되어야 한다. 관능측정법에 사용되는 취기지표로서는 취기강도, 취기도, 취기농도라는 말이 있다. 취기강도란 냄새의 강도를 뜻하며, 숫자나 말로서 보통 6단계의 표시법을 사용한다. 취기도란 취기성분이 있는 기체시료를 2배씩 희석할 때 n회 희석한 후에 취기를 느낄 수 없을 때의 n값을 취기도라 한다. 취기농도란 취기성분을 함유한 기체시료를 무취공기로서 희석하여 취기가 느껴지지 않을 때까지 희석한 배율로 정의한다. 따라서, 취기농도 100은 기체시료를 100배 희석한 후 취기가 느껴지지 않는 것을 의미하며, 취기도로 환산하면 6~7의 중간 값에 해당한다.

미국은 악취규제와 대책을 최초로 시도한 국가로서 각 주의 대기오염방지국(APCD)과 시 등에서 독자적으로 악취의 환경규제기준과 배출구기준을 설정하고 있다. 악취에 대한 측정방법으로는 각 주에 따라 차이가 있지만 주로 공기 희석법에 의한 관능시험법으로 Scentometer법과 ASTM 주사기법을 사용하고 있다. 일본은 1971년부터 악취방지법을 제정하여 규제하고 있다. 국내의 규제물질 8가지에 저급지방산인 프로피온산, 노르말낙산, 노르말길초산, 이조길초산의 4가지 물질이 추가로 지정되어 총 규제대상 악취물질을 12항목으로 분류하고 있으며, 1988년 10월 13일에 측정방법이 고시되었고, 1990년 4월 1일부터 적용하여 오고 있다. 일본에서 규제대상이 되는 악취물질에 대한 분석방법은 화학성분 측정법과 관능측정법으로서 구별하여 제시되고 있다.

우리나라에서는 이제까지 관능법과 식염수법에 의하여서만 부지경계선상에서의 악취만을 규제해 오다 1992년 8월 8일부터 8가지 악취물질에 대하여 기기분석법에 의한 측정법을 추가하였다. 채취한 시료 중에 기기분석법에 규정된 8가지의 악취물질이 있다고 판단되는 경우에는 기기분석법을 병행하는 것으로 하였으며, 이 경우 어느 하나의 방법에 의하여 기준을 초과할 때에는 배출허용기준을 초과한 것으로 하고 있다. 상기의 분석법에 의한 규제는 1994년 1월 1일부터 시행하는 것으로 규정하였다. 우리나라의 악취규제가 소기의 목적을 달성하기 위해서는 각 지역별 악취오염물질 및 지역기후특성의 Data base를 구축하고 악취를 정량적으로 분석할 수 있는 기기분석법의 체계를 신뢰성 있게 갖추어야 하며, 현재의 악취규제기준 및 휘발성유기화합물의 규제기준을 효율적으로 통합하여 감각공해에 대한 총체적인 규제기준 정비가 필요하다(안광일, 1996).

Table 1. Characteristics and source of main odorous materials(환경부, 1999).

물 질 명	화 학 식	녹는점 [°C]	끓는점 [°C]	취 기	역치 [ppm]	주발생원
암모니아	NH ₃	-77.7	-33.4	자극성 냄새	0.1	축산농장, 복합비료공장
황화수소	H ₂ S	-82.9	-56.9	썩은 계란 냄새	0.0005	펄프공장 하수처리장
메틸메르캡탄	CH ₃ SH	-121.0	5.9	썩은 양파 냄새	0.0001	석유정제공장 생선처리장
황화메틸	CH ₃ SCH ₃	-98.3	37.3	썩은 양배추 냄새	0.0001	생선처리장 분뇨하수처리장
이황화메틸	CH ₃ SSCH ₃		116.0	자극성 냄새	0.0003	펄프공장 석유정제공장
트리메틸아민	(CH ₃) ₃ N	-117.1	2.9	썩은 생선 냄새	0.0007	생선처리장 축산공장
아세트알데히드	CH ₃ CHO	-123.5	20.2	자극성 냄새	0.002	초산제조공장, 초 산비닐공장
스티렌	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	-30.6	145.3	자극성 냄새	0.03	합판제조공장 스티렌공장
프로피온산	C ₂ H ₅ COOH	-21.5	141.1	자극성 썩는 냄새	0.002	지방산제조공장 축산공장
n-낙산	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	-5.5	163.5	땀 썩는 냄새	0.00007	축산공장 전분공장
n-길초산	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	-34.5	186.5	썩은 치즈 냄새	0.0001	축산공장 전분공장
이소길초산	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ - COOH	-37.6	176.0	썩은 치즈 냄새	0.00005	축산공장 전분공장

Table 2. Odor regulations in Korea(대기환경보전법, 2000).

측정방법	배출허용기준		
직접관능법	악취도 2도 이하		
공기회석 관능법	가. 배출구 (1) 공업지역의 사업장 : 회석배출 1,000 이하 (2) 기타 지역의 사업장 : 회석배출 500 이하		
	나. 부지경계선 (1) 공업지역의 사업장 : 회석배출 20 이하 (2) 기타 지역의 사업장 : 회석배출 15 이하		
기기분석법	악취물질	공업지역의 사업장	기타지역의 사업장
	암모니아	2 ppm 이하	1 ppm 이하
	메칠메르캅탄	0.004 ppm 이하	0.002 ppm 이하
	황화수소	0.06 ppm 이하	0.02 ppm 이하
	황화메틸	0.05 ppm 이하	0.01 ppm 이하
	이황화메틸	0.03 ppm 이하	0.009 ppm 이하
	트리메틸아민	0.02 ppm 이하	0.005 ppm 이하
	아세트알데히드	0.1 ppm 이하	0.05 ppm 이하
	스티렌	0.8 ppm 이하	0.4 ppm 이하

Table 3. The relation between odor intensity and concentration(환경부, 1999).

(Unit : ppm)

intensity substance	concentration						
	1	2	2.5	3	3.5	4	5
amonia	0.1	0.6	1	2	5	10	40
methyl mercaptan	0.0001	0.0007	0.002	0.004	0.01	0.03	0.2
hydrogen sulfide	0.0005	0.006	0.02	0.06	0.2	0.7	9
methyl sulfide	0.0001	0.002	0.01	0.05	0.2	0.8	20
demethyl desulfide	0.0003	0.003	0.009	0.03	0.1	0.3	3
trimethyl amine	0.0001	0.001	0.005	0.02	0.07	0.2	3
acetaldehyde	0.002	0.01	0.05	0.1	0.5	1	10
styrene	0.03	0.2	0.04	0.8	2	4	20

2.1.2. 물리·화학적 탈취법

발생된 악취를 방지하기 위한 대책에는 크게 악취의 원인이 되는 성분을 제거·감소시키는 방법과 타 물질을 이용하여 악취를 중화·은폐시키는 방법이 있다. 악취물질에 대한 제거 없이 단순히 냄새를 중화·은폐시키는 방법은 방향제, 탈취제 등을 사용하는 방식으로 주로 작은 지역의 방지대책으로 활용될 수 있으나, 배출시설과 같은 규모가 비교적 큰 시설에서는 악취성분을 저감시키는 방법이 보다 일반적이다. 현재까지 널리 사용되고 있는 악취방지방법으로는 연소법, 흡수법, 흡착법, 생물탈취법, 마스크법 등이 있다(환경부, 1999).

가. 연 소 법

연소법에는 직접연소, 축열연소, 촉매연소 등과 같은 방법이 있으며, 광범위한 유기용제 등의 탈취가 가능하고 장치가 비교적 소형이므로 유지관리가 간단한 장점이 있는 반면 운전비가 고가이고 배기가스의 2차오염이라는 단점이 있다.

직접연소법은 악취성분을 함유한 배기가스를 보조연료를 이용하여 고온에서 연소시킴으로써 탈취하는 방법으로 가장 확실하고 신뢰성이 높은 것으로 알려져 있다. 축열연소법은 직접연소법에서 폐열 회수가 이루어지지 않을 경우 과다한 연료사용으로 인한 운영비가 문제되는 점을 보완하기 위한 기술로 열을 축적하고 있는 축열체에 악취가스를 통과시켜 산화시키는 방법이다. 축열연소장치는 축열체가 열을 축적하고 있으므로 유량이 작은 가스의 경우에는 유지관리비에서 큰 장점이 있는 방법이다. 촉매연소(산화)법은 촉매(백금, 크롬, 망간 등)를 이용하여 비교적 저온(250~350℃)에서 산화시키는 것이 특징이다. 따라서 연료비를 절감할 수 있으며, Thermal NOx가 생성되지 않는다는 것이 장점이다. 그러나 촉매연소는 먼지 및 미세증기를 완전히 제거해야만 촉매수명 및 탈취효과를 정상적으로 유지할 수 있으므로 이를 위한 관리가 필요하다.

나. 흡 수 법

액체에 대한 기체의 용해성을 이용하여 악취성분을 액체로 흡수시켜 탈취하는 방법으로 물에 대한 용해도를 이용하여 물리적으로 흡수시키는 방법과 산, 알칼리, 산화 등의 반응에 의해 화학적으로 흡수시키는 방법이 있다. 후자와 같이 흡수액에 약품을 사용하는 경우에는 약액흡수법이라고도 한다. 충전탑, 스프레이탑, 누수선반식,

사이클론, 스크러버 등 각종 장치가 사용되고 있다(Murthy, 1973). 비교적 설치비가 저렴하고, mist 또는 dust도 동시에 처리가 가능할 뿐만 아니라 가스냉각효과가 있는 장점이 있는 반면 폐수가 발생하고 약액농도 조절 등 운전이 어려운 단점이 있다.

다. 흡착법

배출가스와 고형의 흡착제(Adsorbent)가 접촉하면서 흡착제 표면에 악취성분이 포집되는 현상을 이용하여 악취성분을 제거, 탈취하는 방법으로 유량이 비교적 크고 저농도인 악취가스 처리에 적용되고 있으며, 회수, 농축, 교환 방식이 있다.

흡착탈취법의 악취성분의 흡착량은 처리대상 가스의 온도가 높은 것은 적당하지 않으며 수분이 많은 가스는 응축기(demister, mist separator) 등을 설치할 필요가 있다. 흡착제는 일정량 이상의 악취성분을 흡착하면 포화하며 탈취효율을 유지하기 위하여 적정시기에 교환하여야 하기 때문에 운영비가 많이 들게되지만 장치가 단순하고 관리가 용이하다는 장점이 있다.

라. 마스크법

마스크법은 악취물질에 대해 마스크 등의 작용을 하는 물질(소·탈취제)을 혼합함으로써 악취에 대한 감응을 없애는 방법으로 근본적인 탈취법은 아니다(Lauren, 1973). 에틸멀캡탄-유크리유, 사카톨-크말린, 장뇌-오도콜로뉴 등의 조합이 있으며, 간단하게 설치할 수 있고 비용이 저렴한 반면 완전 무취화가 어려운 단점이 있다.

마. 기타 탈취법

저온응축법은 악취물질을 포함하는 폐가스의 온도를 낮춤으로써 악취물질을 응축시켜 제거하는 탈취방법으로 제거효율은 그리 높지 않으나 고농도 악취물질을 제거하는데 유효하며 주로 유기용제 등 탄화수소 관련시설에 설치한 예가 많다.

화학적 산화법은 염소, 차아염소산칼슘, 이산화염소, 차아염소산나트륨, 오존 등의 산화제를 사용하는 방법으로, 야교공장의 NaOCl산화법과 분뇨·하수처리장의 오존산화법 등이 실용화되어 있다.

그 외에도 악취성분이 역치 이하가 되도록 희석하여 방출하는 희석(확산)법과 도달 경로를 차단하거나 방해하는 경로차단법이 있으나 근본적인 탈취법이라고는 할 수 없다. 또한 가스 분리막에서 선택적으로 농축 분리하는 막분리법, 코로나·플라즈마 등을 이용한 악취처리방법이 있다.(이동훈 등, 1995; 환경부, 1999)

2.1.3. 생물학적 탈취법

일반적으로 미생물을 직접 이용하여 생화학반응에서 탈취성분을 무취화하는 방법으로 비교적 저농도이며 처리가스량이 많은 경우에 적용되고 있으며, 하수처리시설, 쓰레기처리시설, 동물처리장, 닭분 건조로, 축산관계 등에서 흔히 볼 수 있다(환경부, 1999). 이러한 생물학적 악취처리시스템은 활성슬러지와 유효미생물의 배양액 등을 이용하는 액상형과 미생물의 존재 형태로 담체의 표면에 미생물을 부착시킨 고상형으로 구분한다.

가. 포기식 활성슬러지법

이 방법은 활성슬러지액에 악취를 분산시켜 탈취하는 방법으로 양호한 탈취효과를 갖는다. 슬러지 농도는 높은 부하에서 장치 각부에서 슬러지 부착 등을 일으키기 때문에 슬러지 농도는 5,000~10,000 ppm이 적당하다. 악취가스 유입속도는 $20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 이하에 운전하는 것이 요망된다. 또한 장기간의 운전에서는 슬러지 농도가 서서히 감소하여 pH가 떨어져 산성화되기 때문에 새로운 슬러지를 첨가한다.

활성슬러지 공법의 시설에서는 포기조를 탈취용으로도 병용할 수 있기 때문에 송풍기와 배관의 설비비를 절감할 수 있다. 용존산소는 처리시설의 처리효율뿐만 아니라 탈취에도 영향을 미치므로 충분하게 공기를 공급하여야 한다.

나. 스크러버식 활성슬러지 탈취법

본 방법은 포기식 활성슬러지법을 발전시켜 스크러버 장치에 순환액을 사용하여 장치를 소형화하고 경제성을 향상시킨 것이다. 활성슬러지액을 스크러버 상부에서 공급하고 순환사용하며, 정지시에 슬러지순환조에서 포기하여 준다. 슬러지는 매일 일정량씩 추가하고 추출해내며, 영양제로 인산염을 첨가한다. 이 방법은 충전담체와 순환슬러지액의 미생물을 함께 이용하므로 탈취효율이 높다(유영석, 1998).

다. 토양탈취법

본 방법은 악취성분이 토양층을 통과하는 도중에 수분에 용해되거나 토양 표면에 흡착된 악취를 토양 미생물이 분해하는 것이다. 장치의 단면은 악취가스를 균등하게 분배하는 약 40~50 cm의 가스확산층과 40~60 cm의 악취분해 토양층으로 분리된다. 단립구조의 토양이 통기성과 보수성에서 우수하며, 제오라이트와 페라이트 등을

혼합한 개량 토양도 이용된다. 통상 공탑속도(LV)는 5 mm/sec이지만 개량토양의 경우 8~12 mm/sec까지 향상된다. 이 방법은 분뇨처리장과 하수처리장의 저농도 탈취법으로 많이 사용하고 있다.

운전관리는 수분, pH, 통기성, 온도의 관리가 중요하다. 수분관리는 스프링클러 설치, 콤포스트 도포, 우수배제시설의 설치, 주기적인 토양의 뒤엎기 등을 현장 조건에 따라 행하며, 산성화를 방지하기 위하여 주기적인 석회살포 및 토양교체도 한다. 부대시설은 처리가스의 특성에 따라 제진장치, 냉각장치, 제습장치도 설치할 수 있다.

라. 담체충전형 탈취법

담체충전형 생물탈취기술(biofilter)은 가스형태의 유기물질을 흡착 흡수하고 이를 생물학적으로 분해하는 과정을 이용하는 시스템으로 이를 수행하는 미생물을 함유하는 담체로는 피트 등 자연에 존재하는 물질과 인공적으로 제조한 물질 등이 있다(김환기 등, 2000; 박상진, 1999).

1960년대에 유럽과 미국에서 사용된 바이오필터 기술은 유공관 위에 토양을 덮은 뒤 유공관으로 배가스를 주입시키는 시스템이었으며, 1970년대에는 좀 더 발전된 개방형 시스템이 유럽에서 유행하였는데 콘크리트로 벽을 쌓은 후 공기를 공급할 수 있도록 하였다. 충전재료로는 압밀을 줄이기 위해 퇴비나 피트를 나무조각, 나무껍질, 기타 공극을 유지할 수 있는 입상형 무기물 등과 혼합하여 사용하였다. 그러나 압력강화와 공기가 균등 분배되지 않고 충전물질의 갈라진 틈새를 따라 흐르는 단회로(channeling)현상이 일어나는 단점이 있었다. 바이오필터에서 발생하는 일반적인 문제점으로는 충전물질의 수분조절의 어려움, 압밀, pH 저하 등이 있다.

1980년대에는 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 밀폐형 시스템에 공극율이 높은 물질들을 충전하였으며, 자동모니터링장치와 자동수분조절장치를 설치하였다. 이와 같은 시스템을 여러 가지 시설에 적용하여 본 결과 높은 효율성이 인정되어 유럽의 여러 국가에서 널리 사용되게 되었다. 현재 바이오필터 기술은 수백 ppmC의 저농도 배가스를 처리하는 데에 있어 효과적이며, 연료 및 화학약품 추가 등이 필요 없어 비용이 저렴하고 2차 오염물질이 발생되지 않아 환경적으로 건전한 처리방법으로 인정받고 있다. 그러나 초기 비용이 높고 분해효율이 화합물에 따라 달라지며, 유지관리에 세심한 주의가 필요하다는 단점도 있다. 적용범위로는 폐수처리장, 퇴비화시설, 음식물가공공장에서 발생하는 악취를 비롯하여 매립지가스 및 토양증기추출시 발생하는 휘발성 배가스의 처리 등이 있다(유영석, 1998; 남궁완 등, 2000).

2.2. 담 체 충 전 형 생 물 탈 취 (Biofilter)

2.2.1. Biofilter의 원리 및 장치의 구성

바이오필터는 생물학적 대기오염제어(Air pollution control, APC)기술로써 폐가스가 생물학적으로 활성화된 다공성 담체를 통과함으로써 처리된다. 유럽에서 악취 저감을 위해 시작하였으며, 최근에는 악취 제거공정으로부터 산업에서 발생하는 특정 화학물을 제거하는 고성능 공정으로 확장되고 있다(Warren and Raymond, 1997).

가. 악취제거 원리

바이오필터의 지배원리는 일반적인 생물막 공정과 유사하며 기본적으로 3단계 과정을 포함한다. 먼저 가스상의 화학물질이 공극에서 기체흐름과 담체 표면의 생물막 사이의 계면을 통과하고 화학물질은 생물막을 통해 순응된 미생물에게로 확산되며, 최종적으로 미생물들은 1차 물질로써 화학물질의 산화로부터 에너지를 얻거나, 일반적인 효소들에 의해 화학물질은 상호대사된다. 효과적으로 설계되고 운전되는 바이오필터는 목적 폐가스 화학물질을 CO₂, H₂O, 무기염 그리고 세포와 같은 최종생성물로 전환한다(Warren and Raymond, 1997).

송풍기를 거친 폐공기는 담체충전층을 통과하게 되고 이때 유기성물질은 필터층에 있는 미생물의 작용으로 호기성으로 분해된다. 생물학적 분해공정은 두개의 연속공정으로 나뉘어 지는데 폐가스에 포함된 수용성물질의 흡수(absorption)현상이 필터에 형성된 생물막 (biofilm)에서 일어나고 이것이 필터물에 흡착(adsorption)되는 과정이다. 이러한 과정은 연속적으로 겹쳐서 일어나므로 폐가스에 포함된 물질의 농도가 변해도 이를 잘 완충하여 연속적으로 정화된 공기가 방출 될 수 있게 한다. 이러한 흡수 및 흡착과정을 거친 물질은 생물막중의 호기성 미생물에 의하여 최종적으로 이산화탄소와 물로 분해된다(이혜경과 백승훈, 1999).

생물탈취의 기본적인 매카니즘은 악취성분의 용해반응, 미생물에 의한 흡수, 무취 혹은 저취기물질로 변환 등 3단계로 구성된다. 제 1단계의 용해반응은 악취성분이 수분에 용해되는 단계로 악취성분의 용해도, 접촉면적, 접촉시간의 영향을 받는다. 제 2단계의 미생물의 세포내 흡수는 용해된 악취물질을 직접 혹은 가수분해단계를 거쳐 저분자 상태로 미생물의 세포막을 통과하게 된다. 3단계는 악취물질을 분해하는 과정으로 여러 종류의 미생물이 관여하여 여러 단계를 거칠 수도 있다. 최종적으로 탄화

수소물질은 탄산가스와 물로, 황화합물은 이황산이온과 황산이온으로, 질소화합물은 암모늄 이온, 아초산 이온 혹은 초산 이온 등으로 변환된다(유영석, 1998).

나. 장치의 구성

바이오필터의 전처리 공정은 성공적인 바이오필터 운전을 위해 요구되어진다. 분진 제거(Particulate removal)는 하향류 공정에서 고농도 분진 함유의 폐가스에 의해 폐쇄 또는 슬러지 증강을 방지하는 역할을 한다. 부하균등(Load equalization)은 폐가스의 유입농도가 시간에 따라 크게 변할 경우 충격부하를 완충하기 위한 부하 균등화 반응기가 필요하며, 보통 짧은 체류시간의 GAC 공정을 많이 사용한다. 온도조절(Temperature regulation)은 폐가스를 미생물 활성도에 대한 최적 범위로 가열 또는 냉각시키는 것으로써 가스의 상대습도 감소를 방지하기 위해 증습에 선행되어야 한다. 증습(Humidification)은 폐가스를 바이오필터 담체로부터 물의 이탈이나 소모를 방지하기 위해 바이오필터로 유입될 때 수분으로 완전 포화시키는 공정으로써 가장 중요한 전처리 공정이다. 가스분산(Gas distribution)은 증습에 이어 폐가스를 바이오필터 담체로 균일하게 주입하기 위해 설계된다. 담체로부터 배출되는 침출수 수집의 이중 목적을 가지며, 침출수는 바이오필터의 응축이나 과도한 수분공급에 의해 발생되고 폐수 생성을 감소하기 위해 증습기로 재순환한다(Warren and Raymond, 1997).

바이오필터는 그 구성에 있어서 약 0.5~1.5 m 두께의 충전층을 가지며, 이러한 충전층은 충분한 통기성을 가질 수 있게 공극이 적어도 20 % 이상에 이르러야만 한다. 충전층 상부에는 세정수나 영양물질과 같은 액상 공급을 위한 스프레이를 설치한다. 바이오필터는 개방형과 밀폐형으로 구분할 수 있으며, 설치형태에 따라 고정형, 다단형과 컨테이너형 등의 다양한 응용형태가 알려져있다. 또한 공기유입방식에 따라 상향류(Up-flow, countercurrent)와 하향류(Down-flow, cocurrent)로 구분할 수 있다. (이혜경과 백승훈, 1999; 환경부, 2000)

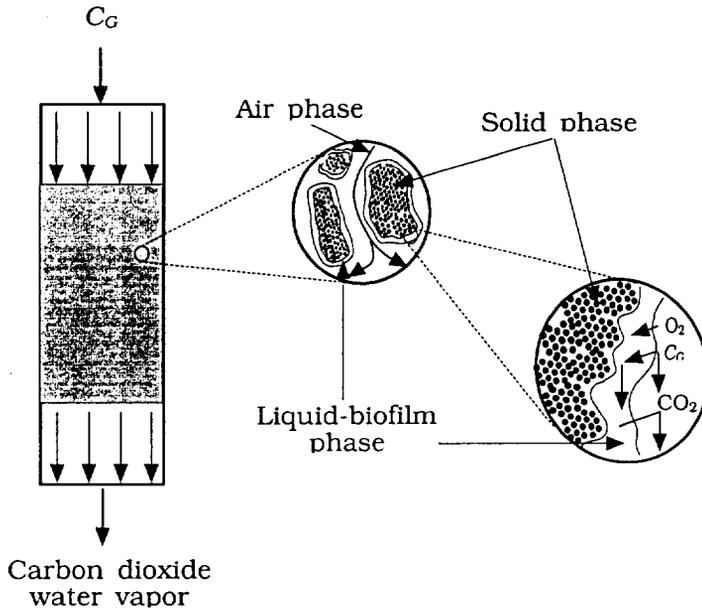


Figure 1. Internal mechanisms of a biofilter (Webster and Devinny, 1998).

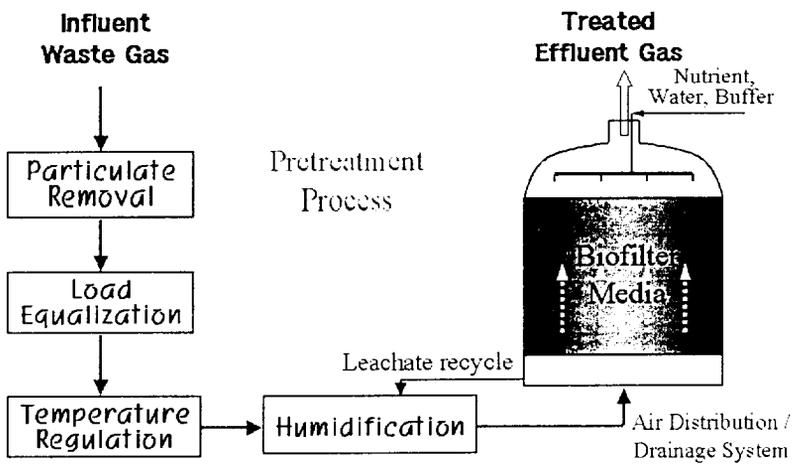


Figure 2. Biofilter system schematic (Warren and Raymond, 1997).

2.2.2. Biofilter의 설계 및 운전인자

가. 체류시간(EBCT, EBRT)

체류시간(Empty Bed Contact Time, Empty Bed Residence Time, Empty Bed Detention Time)은 충전층 부피에 대한 유량의 함수로써 아래 식으로 정의한다. EBCT는 오염된 가스의 실제처리시간을 과대 평가하여 나타낼 수 있으나 계산의 용이성으로 통상적으로 사용되는 파라미터이다(Webster and Devinny, 1998).

$$EBCT = V_f / Q \quad V_f : \text{충전층 부피 (filter-bed volume)}$$
$$Q : \text{유량 (flow-rate)}$$

다른 바이오필터 또는 다른 부하조건으로 운전되는 동일 바이오필터의 가스체류시간을 비교할 수 있으며, 충분한 EBCT는 물질전달과 생물학적 분해를 가능하게 하기 위해 필수적이다(Warren and Raymond, 1997). 실제체류시간 t_d 는 폐공기가 충전층 공극에 실제로 머무르는 시간은 충전층 부피를 유량으로 나누고 공극율을 곱한 값이다.

$$t_d = V_f \times \theta / Q \quad \theta : \text{공극의 부피 / 필터담체의 부피}$$

(volume of void space divided by volume of filter material)

EBCT와 실제로 공극에 머무르는 시간 t_d 는 생물막공정 이론에서 기술하는 이의 의도에 의하여 상호 보완적으로 사용되어 진다.

나. 공탑속도(SV)와 유입선속도(LV)

공탑속도(Space Velocity)는 EBCT의 역수로서 단위시간에 충전층의 부피에 상응하는 처리가스가 통과하는 횟수로서 유량을 충전층의 부피로 나눈 값이다.

$$SV = Q / V_f$$

유입선속도(Linear Velocity)는 공탑속도와 더불어 생물막공정의 중요한 운전인자로 다루어지며 처리가스의 유량을 충전층의 단면적으로 나눈 값이다. 또한 이는 표면부하 또는 걸보기 속도로 언급되며, 충전조와 EBCT에 의해 표면부하의 상한이 존재하는데 효과적으로 수분 조절이 되는 시스템에서의 최대표면부하는 일반적으로 200 m/hr 이하이다(Warren and Raymond, 1997).

$$LV = Q / A_f \quad A_f : \text{충전층의 단면적 (filter-bed area)}$$

다. 부 하 율

부하율(Loading Rate)은 공정에 유입되는 오염물질의 양을 정의하는 것이다. 부피 부하율과 질량부하율은 단위시간당 단위담체부피당 바이오필터로 유입되는 처리가스 부피와 오염물질의 질량으로 각각 정의된다. 적정 부하율은 악취가스의 농도, 담체의 탈취효율, 체류시간에 따라 결정되며, 관형흐름의 바이오필터는 유입부에서 대부분의 분해가 일어나고 깊은 층은 보다 낮은 질량부하를 받는다. 매우 높은 부하 조건에서는 바이오필터 담체의 폐쇄와 독성 또는 산성 생성물의 축적을 초래한다(Warren and Raymond, 1997; 유영석, 1998).

300 m³(배가스)/m²(바이오필터)/hr까지의 표면부하는 압력손실을 일으키지 않는 수준이며, 500 m³/m²/hr의 표면부하까지는 처리효율이 크게 저하하지 않는다. 표면부하가 높을 경우 바이오필터는 유입가스조건이 부적합하여 건조와 열손실이 발생하게 되므로 온도와 습도를 적당하게 조절하는 것이 필요하다(남궁완 등, 2000).

라. 처리효율(RE)과 제거용량(EC)

처리효율(Removal efficiency)과 제거용량(Elimination capacity)은 바이오필터의 처리능력을 설명하는 값으로 처리효율은 바이오필터에 의해 제거되는 오염물질비율이며 %로 나타낸다. 제거용량은 단위시간당 충전층 부피에 대한 오염물질의 제거량을 나타내는 값이다.(Webster and Devinny, 1998).

$$RE = 100 \times (C_{Gi} - C_{Go}) / C_{Gi}$$

$$EC = (C_{Gi} - C_{Go}) \times Q / V_f$$

C_{Gi} : 유입가스농도 (inlet gas-phase contaminated concentration)

C_{Go} : 유출가스농도 (outlet gas-phase contaminated concentration)

마. 가스전달

기체-액체 평형상태에서의 가스상 오염물질농도는 Henry 법칙으로 나타낼 수 있다. 가스상 오염물질은 바이오필터를 통과하면서 생물막(biofilm)에 흡착이 되어야 생물학적으로 쉽게 분해될 수 있다. 헨리상수는 가스분압과 액상농도와의 관계를 나타내는 것으로 헨리상수가 낮을수록 오염물질이 액체에 많이 녹아 있을 수 있음을 의미한다. 바이오필터에 의한 효과적인 처리를 위해서 오염물질의 헨리상수는 최소한 0.01 미만이어야 한다(Webster and Devinny, 1998; 남궁완 등, 2000).

$$C_G = K_H C_{Leq}$$

C_G : 가스상 오염물질농도

(air phase contaminant concentration)

K_H : 헨리상수 (Henry's law constant)

C_{Leq} : 액체상 오염물질농도

(liquid phase contaminant concentration)

바이오필터를 효과적으로 수행하기 위해서는 오염물질이 빠르게 생물막에 흡착된 후 이동되어야 하며, 다른 조건이 동일할 경우 오염물질의 전달속도는 바이오필터의 비표면적에 따라 달라진다. 다음 식은 물질전달속도를 나타낸 것으로 기체-액체 경계면에서의 농도는 일정하다고 가정한다.

$$d C_G / dt = k (C_{Leq} - C_L) = k (C_G / K_H - C_L)$$

k : 전달속도 상수 (transfer rate constant)

흡착현상은 오염물질 이동시 지체현상을 일으키며, 흡착된 오염물질이 바이오필터에 오래 머물러 있을수록 처리효율이 높아지는데 이를 수식으로 나타낸 것이 지체계수(R, retardation factor)이다. 이는 바이오필터 단위부피당 존재하는 오염물질량을 기체상으로 존재하는 오염물질량으로 나눈 값이며, 일반적으로 지체계수는 10에서 10,000의 범위를 갖는다. 지체계수가 클수록 오염물질이 고·액체상에 많이 존재함을 의미한다(Devigny *et al.*, 1999).

바. 수 분

수분과 산소는 미생물 대사에 필수적인 성분으로 충분히 공급되어야 한다. 수분이 과다하면 담체의 통기공극이 막혀 낮은 가스 체류시간과 압력손실의 증가를 유발하며, 단위 생물막 부피당 공기/물 계면의 감소로 인한 산소공급의 부족으로 혐기성 상태가 되기도 한다. 또한 침출수가 발생하여 오히려 환경에 악영향을 미치게 된다. 반대로 수분이 부족하면 미생물 활성의 저해와 미생물 이탈을 유발하고 충전물질이 건조해질 경우에 갈라지는 곳이 발생하여 이곳으로 오염가스가 그대로 통과하는 단회로현상이 일어난다.

흡수율은 담체의 구조적 특성에 따라 달라지는데 통상 50~70 %의 범위가 적당하며, 낮은 상대습도를 갖는 가스의 높은 유량과 발열반응은 반응속도 상승과 온도의 증가로 인한 물의 이탈을 유발한다. 일반적으로 수분을 유지하기 위한 방법으로 충전

답을 교차흐름으로 물과 유입가스를 흐르게 하거나 분무기나 분사노즐, 유입관에 있는 Venturi를 이용할 수 있다. 스프레이로 바이오필터 담체의 표면에 직접 물을 공급할 수 있으며, 이들 방법들을 병합할 수도 있다. 목편, 나무껍질 등 다공성 물질이 통기성과 배수성을 향상시키기 위하여 첨가되기도 한다(Warren and Raymond, 1997; 유영석, 1998; 남궁완 등, 2000).

사. 영 양 소

담체와 악취물질은 미생물의 영양원이 될 수 있으므로 간혹 덜 안정화된 담체를 사용하기도 하며, 과도한 영양소는 악취부하의 증대와 탈취효율의 저하를 초래할 수 있다. 콤포스트와 같은 유기담체는 항상 이용 가능한 형태의 영양소가 충분히 공급된다. 영양소의 공급은 제거물질에 따라 달라질 수 있으며, 특정 물질의 제거에 있어서 특정한 영양소를 요구하는 경우도 있다. 예를 들면, 콤포스트 바이오필터에서 헥산 제거 연구 결과 농축된 질산나트륨 용액의 첨가는 50에서 99 %까지 그 제거효율이 증가된다(Warren and Raymond, 1997; 유영석, 1998).

아. 온 도

대부분의 박테리아는 중온성이므로 중온대를 유지하여야 하며, 악취분해 미생물은 미생물 종에 따라 다소 차이는 있으나 15~35 °C 범위에서 가장 활성이 좋다. 낮은 온도는 미생물의 활성을 떨어뜨리고 45 °C 이상의 높은 온도는 미생물의 종의 다양성을 감소시키므로 고온의 폐공기는 유입하지 않는 것이 좋다(유영석, 1998; 이해경과 백승훈, 1999).

온도가 10 °C 증가하면 반응속도가 2배 증가하게 되지만 이와 함께 생물막으로의 가스전달 및 흡착속도가 감소하게 되므로 너무 높은 온도는 좋지 않다. 중온성 범위를 벗어날 경우 가스를 가열하거나 냉각하여야 하며, 이는 설치비와 운영비를 증가시키는 원인이 된다. 이때에 대기중의 공기로 희석하여 냉각하는 방법을 고려할 수 있지만 바이오필터 용적을 증가시켜 담체 비용과 운영비 등이 많이 소요된다(Warren and Raymond, 1997; 남궁완 등, 2000).

자. 산 성 도

황합유 물질은 황산, 질소합유 물질은 질산, 염화유기물은 염산의 생성을 각각 초래하며, 유기물 과부하 조건에서 유기산은 유기성 화학물질의 분해에서 산화 중간물

로써 생성되어 산 축적이 발생할 수 있다. 이로 인하여 pH 1~3까지 떨어질 수 있다. 황 산화미생물을 제외한 대부분의 미생물은 산성조건에서 성장하지 못하므로 산성화는 황 화합물 이외의 악취물질 제거율을 급격히 감소시킨다. 대부분의 호기성 미생물 공정에 대한 바이오필터 운전의 최적 pH는 7~8 범위이며, 담체의 교체, 조개껍질, 석회, 석회석, 완충용액, 알카리 등의 첨가, 생물탈취상 이전에 습식세정 등의 방법으로 산성 화합물의 제거와 같은 방법으로 산성화를 방지할 수 있다(Warren and Raymond, 1997; 유영석, 1998).

Table 4. Typical biofilm process conditions for waste air treatment (Webster and Devanny, 1998).

Parameter	Typical Value
Biofilter layer height, m ³	1
Biofilter area, m ²	1 ~ 3000
Waste air flow, m ³ /h	50 ~ 30000
Biofilter surface loading, m ³ /m ² · h	5 ~ 500
Biofilter volumetric loading, m ³ /m ³ · h	5 ~ 500
Bed void volume. %	50
Mean effective gas residence time, s	15 ~ 60
Pressure drop per meter of bed height, cm	0.2~1.0cm of water(10cm max)
Inlet pollutant and odor concentration, g/m ³	0.01~5,500~50000 odor units/m ³
Operating temperature, °C	15 ~ 30
Inlet air relative humidity, %	>98
Water content of the support material, %	60 by mass
pH of the support material	6 ~ 8
Typical removal efficiencies, %	60 ~ 100

Table 5. Henry's Law Coefficients of some atmospheric gases
(Seinfeld and Pandis, 1998).

Species	H (M atm ⁻¹) at 298 K
O ₂	1.3 × 10 ⁻³
NO	1.9 × 10 ⁻³
C ₂ H ₄	4.8 × 10 ⁻³
NO ₂	1.0 × 10 ⁻²
O ₃	1.13 × 10 ⁻²
N ₂ O	2.5 × 10 ⁻²
CO ₂	3.4 × 10 ⁻²
H ₂ S	0.12
DMS	0.56
SO ₂	1.23
HNO ₂	49
NH ₃	62
CH ₃ OH	220
HCl	727
CH ₃ COOH	8.8 × 10 ³
H ₂ O ₂	7.45 × 10 ⁴
HNO ₃	2.1 × 10 ⁵

2.2.3. Biofilter의 충전 재료

가. 충전 담체 (Media)

오염물질의 분해율을 높게 유지하기 위해서는 담체 내에 상주하는 미생물들에 대한 최적조건을 만들어 주기 위하여 재질의 입도분포와 다공구조가 될 수 있는 한 많은 면적을 제공하여 미생물 부착면적, 오염물질 수착능력 그리고 담체 부피당 반응용적을 최대화할 수 있어야 한다. 또한 높은 수분함유와 공극율 그리고 낮은 부피밀도를 가져야 한다. 용이한 배수, 압력손실을 낮게 유지할 수 있어야 하며, 담체가 압축되는 정도를 최소로 유지하여 보수관리 및 교체빈도를 줄여야 한다. 충전물질내의 무기물함량이 증가할수록 pH완충능력은 증가한다. pH완충능력이 낮은 유기성 바이오필터에는 석회를 첨가하여 보충할 수 있으나 이 경우 바이오필터의 압밀을 증가시킬 수 있다(Warren and Raymond, 1997; 박광진과 염종성, 1999; 남궁완 등, 2000).

담체는 콤포스트, 토양, 피트, 나무껍질, 목편, 석회석, 활성탄, 인공재료 등 다양하며, 탈취효율, 가격, 생산지역 등을 고려하여 선정한다. 초기에는 토양 대신 피트나 콤포스트를 담체로 사용하였으며, 독일에서 많이 적용하고 있다. 탈취효과는 분뇨처리장과 하수처리장에서 상당히 높게 나타났으며, 「약액세정 + 활성탄 흡착법」의 약 1/8의 비용이 소요되는 것으로 알려져있다. 콤포스트 탈취법은 소요면적은 토양탈취의 약 1/3로 작으며, 처리효율도 90 % 이상으로 높다. 퇴비화 시설에서는 생산 콤포스트를 이용하기 때문에 매우 경제적이다.

미생물밀도, 접촉면적, 제거효율을 증가시킨 담체를 이용하여 고효율의 탈취를 목적으로 한다. 충전담체는 슬러지를 부착시킨 다공성 세라믹, 폴리비닐 알콜젤 표면에 분말활성탄을 부착시킨 입자, 부식화 슬러지, 탄소섬유, 활성오니를 부착시킨 스폰지 충전제, 염화비닐계 합성권모 섬유, 섬유상 활성탄을 탄소섬유와 혼면시켜 직포화한 섬유상 활성탄 제품 등이 개발되어 있으며, 다양한 연구가 진행되고 있다(유영석, 1998).

충전물질은 일정기간이 지나면 처리효율이 저하되므로 교체하여야 한다. 압밀이 쉽게 일어나는 충전물질은 기계를 이용해 뒤집기를 해 줄 필요가 있으며, 일년이 넘기 전에 1회 정도 교체를 한다. 충전물질을 교체하는 일은 번거로우며 비용이 많이 소요되는 작업이다. 교체한 충전물질은 일반적으로 유해폐기물은 아니지만 이들을 처리하는 것 역시 비용이 소요되기도 한다. 교체는 압력강하가 증가하고 처리효율이 저하할 때에 실시한다. 충전물질 수명은 2~7년이 보통이다. 충전물질을 교체하는데 소요되

는 비용은 충전물질의 수명, 용적 그리고 단위부피당 처리비용에 따라 변한다(남궁완 등, 2000).

가장 흔히 이용되는 콤포스트, 피트와 같은 담체는 유기물의 광화작용이라는 중요한 단점을 가지며, 압밀과 충수명의 한계를 유발하는 노화현상을 초래한다. 담체의 주기적인 뒤집기로서 공극율을 증가시킬 수 있으나, 이러한 유기성 필터 담체는 결국 교체를 요구한다(Warren and Raymond, 1997).

Table 6. Comparison of biofilter media(Namkoong *et al.*, 2000)

Classification	Biofilter media			
	Soil	Wood bark, Compost	Activated Carbon	Ceramic, Plastic
Surface Area, m ² /g wet	1~10	5~10	5~10	1
Gas Sorption Capacity, g/kg wet	<< 10	1	2	1
Density, wet	1.5	0.5	0.4	0.4
Bearing Strength	high	low	medium	high
Air Permeability	low	medium	medium	high
Backpressure, kPa	0.5~1.5	0.2	0.3	0.1
Bacteria/g	10 ⁹	10 ¹⁰	0	0
pH Buffering Capacity	high	low	0	0
Nutrient Supply	high	high	0	0
Hydrophilic, dry	yes	no	no	yes
Area for Rapidly Biodegradable Gases, m ² /m ³ /hr	0.06	0.03	0.02	0.02
Lifetime, years	> 30	2~5	5	10~30

나. 탈취미생물균주

바이오필터 내에 서식하는 미생물의 종류는 박테리아, 효모, 사상균, 조류, 원생동물 이외에도 파리의 유충에 이르기까지 매우 다양하다. 이로써 바이오필터는 주변의 환경적 변화에 탄력성 있게 적응할 수 있다(이혜경과 백승훈, 1999). 생물탈취는 미생물을 이용하는 기술로 영양물의 양과 종류, 산소농도, 수분량 등 미생물의 성장환경을 적절히 조성해야 한다(차진명 등, 1994).

생물막공정의 미생물의 적용은 농축 활성슬러지 도포 등의 방법으로부터 최근에는 처리물질에 대한 산화속도, 기질농도의 영향, 적정 pH 조건, 유기물의 영향, 최종생성물의 영향 등을 조사하여 우수한 탈취미생물을 선정하는 연구도 활발하게 진행되고 있다(Chung *et al.*, 1997)

미생물들은 실험실에서 배양될 수도 있지만 이들 미생물들이 자연적으로 자생한 미생물보다 우수하다고 생각하는 것은 잘못된 생각이다. 바이오필터에 특정미생물을 첨가하는 것은 1~2일 동안만 분해를 촉진시킬 수 있을 뿐이기 때문에 적응력이 더 강한 자연미생물을 선택하는 것이 바람직하다. 특정 미생물군집 유지에는 각별한 주의가 필요하기 때문이다(남궁완 등, 2000).

컴포스트 바이오필터의 경우 자생미생물에 의해 쉽게 분해 가능한 화학물질을 제거하며, 자생하는 미생물은 접종된 균주와 경쟁한다. 자생적 미생물 군집을 함유하지 않는 GAC와 같은 담체에서는 활성슬러지 균주를 접종한다. 특별히 배양된 미생물 균주를 접종할 경우 할로젠화 화합물과 같은 복합성분을 처리할 때 중요하다. 미생물이 기질을 대사하기 위해 효소와 분해 경로를 적응시킴으로써 순응시간이 발생되며, 이러한 순응은 초기 운전과 재운전시에 중요하게 작용한다. 순응은 기질, 농도, 담체, 운전 그리고 환경조건에 의존한다. 재운전시에 순응을 촉진하기 위해서 바이오필터 담체는 조업정지 기간에 습도, 호기성 최적 온도를 유지시켜야만 한다(Warren and Raymond, 1997).

Table 7에는 각 물질에 대하여 사용되는 박테리아의 종류를 요약하여 나타내었다.

Table 7. Application of bacteria species.

Bacteria Species	Type of organic compounds
<i>Pseudomonas fluorescens Z6N2</i>	naphtalene, anthracene, salicyllic acid, benzene, toluene, xylene, benzoic acid
<i>Pseudomonas oleovorans XYL</i>	xylene, toluene, benzene, butyl acetate, butanol
<i>Pseudomonas sp. YZI</i>	acetone, 1-propanol
<i>Pseudomonas putida STY</i>	styrene, vinyl chloride
<i>Methiobacterium organophilum</i>	methanol, formaldehyde
<i>Nocardia sp. EC2</i>	methyl propionate, sewage treatment factory odor, food factory waste air deodoration
<i>Comamonas testosteroni ST2</i>	benzaldehyde, phenol, food factory waste air deodoration
<i>Thiobacillus thiosulfatophilum R2</i>	Hydrogen sulfide
<i>Thiobacillus thiooxidans AM1</i>	sewage treatment factory odor
<i>Bacillus sp. Z1801</i>	sewage treatment factory odor, food factory waste air deodoration
<i>Bacillus sp. Z1206</i>	sewage treatment factory odor, food factory waste air deodoration

2.2.4. 미생물의 작용에 의한 황 화합물의 순환

유황(sulfur)은 토양과 물에서 광물과 퇴적물 중에 풍부하게 들어 있다. 유황은 모든 생물체내에 존재함에도 불구하고 미생물이나 식물의 생장에 제한하는 경우는 거의 없다. 유황을 함유한 아미노산은 세포 단백질의 필수 구성원이다. 미생물세포에서 탄소 대 유황의 비는 100 : 1로 탄소대 인의 비와 유사하다. 미생물에 의한 유황의 변화는 유기 유황화합물의 광물질화, 무기 유황의 동화작용, 환원된 무기 유황화합물의 산화반응과 산화된 유황화합물의 환원반응으로 구분할 수 있다(김창원 등, 1998).

광물질화(Mineralization)는 죽어가고 있거나 이미 죽은 세포로서 또는 유황을 지니는 유기화합물인 분비물로서 존재하는 유기형태의 황이 미생물에 의하여 분해되는 과정이다. 가장 풍부하게 생성되는 무기상의 유황은 황화수소, 원소상의 유황, 티오황산염, 황산염 등이다. H_2S 는 *Cysteine Desulfohydase*의 작용으로 다음과 같은 식으로 산화된다.

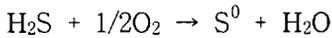


무기 유황은 미생물에 의해 여러 다른 형태로 동화(Assimilation)된다. 조류를 포함하여 모든 미생물은 무기 유황을 이용할 수 있다. 혐기성균은 황화수소 또는 유황아미노산을 유황원으로 이용한다. 환원된 형태의 유황의 산화반응(Oxidation reaction)은 특정한 유황세균에 의해 일어난다. 이들 박테리아 중 일부는 중속영양성이고 반면 다른 일부는 화학합성 독립영양성이어서 환원된 유황화합물을 유일한 에너지원으로 이용한다. 유황 산화 박테리아로는 *Thiobacillus*와 섬유상 박테리아(Filamentous bacteria)가 알려져 있다. *Thiobacillus*는 절대 또는 통성 독립영양균이다. 이들은 짧은 그람음성 비포자형성 간균이다. 많은 종들이 이들이 사용하는 에너지원이 어떤 유황 화합물이나에 따라 구분된다.

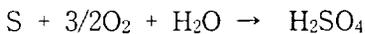
가장 잘 알려진 유황 박테리아는 *Thiobacillus thiooxidans*이다. 매우 호기성이며 절대 독립영양균으로서 원소상 유황을 황산으로 전환시킨다. 이 박테리아는 매우 산성인 조건에서도 잘 자라고 대사할 수 있는 능력이 있어서 pH 2에서도 잘 자란다. *Thiobacillus novellus*는 에너지원으로 티오황산염을 이용한다. 이들은 산도에 더 예민해서 pH 4 아래에서는 죽게된다. *Thiobacillus denitrificans*는 혐기적인 조건에서도 자랄 수 있다. 최종전자 수용체로서 질산염을 이용하고 유황을 에너지원으로 이용하여 황산염과 질소기체를 생산한다. *Thiobacillus*는 유기물 농도가 낮은 오염되지 않은 물에서 활성이 크다. 섬유상 유황박테리아는 매우 호기적인 화학합성 독립영양균이

다. 이들은 에너지원으로 황화수소를 이용하고 세포내에 유황 내포물질을 퇴적시킨다. *Beggiatoa*와 *Thiothrix*의 두 가지 속(genera)이 일반적이다.

H₂S 는 *Beggiatoa*, *Thiovulum* *Thiothrix* 및 *Thermothrix* 등의 미생물에 의하여 유황입자를 세균 세포 내에 퇴적시킨다. 이는 호기성, 혐기성 조건에서 원소상 황(Elemental sulfur)으로 아래와 같이 산화된다. 대표적이 미생물은 *Thiobacillus thioparus*이다.

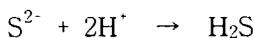
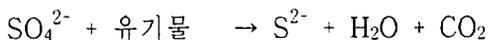


혐기성 조건하에서 산화는 광합성세균 같은 광독립영양균(Photoautotrophs)와 화학독립영양균(Chemoautotrophs)인 *Thiobacillus denitrificans*에 의해 일어난다. 광합성 세균은 전자공여체로 황화수소를 사용하여 이를 S⁰로 산화시켜서 자색황세균(Purple sulfur bacteria, Chromatiaceae)의 세포내 또는 녹색 황세균(Green sulfur bacteria, Chlorobiaceae)의 세포밖에 축적한다. 섬유상 황세균도 황화수소를 산화시켜 황입자가 축적된다. *Thiobacillus*(*T. Thioparus*, *T. Novellus*)의 몇몇 종 또한 H₂S 및 기타 환원형의 유황 화합물을 산화하여 황산염을 생성한다(박상진, 1999). 또 다른 황 산화균으로 *Sulfolobus*가 있는데 이는 산성 열천에서 발견되는 고온성 호산성 세균이다.

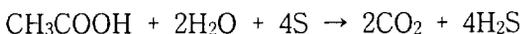


환원반응(Reduction reactions)은 혐기적인 상태의 퇴적물, 물을 지니는 흙이나 물 중에서 오염 때문에 산소가 결핍되어 산화된 유황화합물이 황화수소로 환원되는 것을 말한다. 이 반응은 절대 혐기성균이며, 그람음성 비포자형성 간균인 *Desulfovibrio*에 의해 일어난다. 이 박테리아는 종속영양균이어서 여러 다른 유기물 기질을 이용한다. 전자수용체로서는 황산염, 티오황산염, 또는 원소상 유황을 이용할 수 있다.

황산염 환원은 폐수에서 가장 중요한 황화수소원이다. 이 과정은 절대 혐기성 세균인 황산염 환원세균에 의한 황산염의 환원이다.

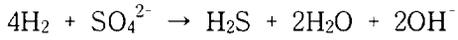


혐기적 대사를 통해 *Desulfovomonas Acefoxidans*는 초산을 기질로 자라며 S를 H₂S로 환원시킨다.



전통적인 황산염 환원세균인 *Desulfovibrio* 및 *Desulfotomaculum* 등은 혐기성 상

태 하에서 분해적 황산염 환원을 수행한다



다음은 여러 가지 산화 환원 형태를 통한 황 화합물의 미생물학적인 순환을 Fig. 3로 요약하여 나타내었다.

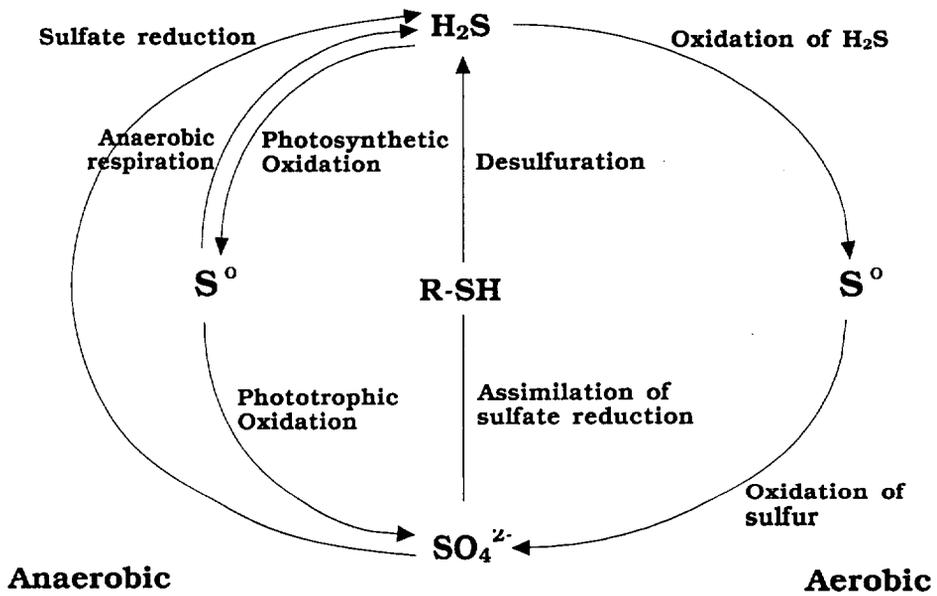


Figure 3. Biological circulation of sulfur(Song, 2000).

3. 재 료 및 방 법

3.1. 실험 장치 및 재 료

3.1.1. 실험 장치의 구성

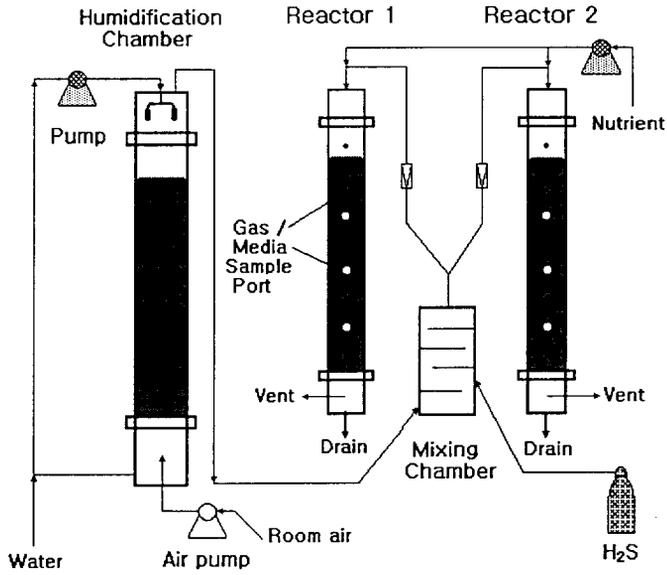
연속식 실험장치는 화산석 충전 Biofilter와 활성탄 충전 Biofilter를 별도로 아크릴 수지를 이용하여 제작하였으며, 장치의 모식도는 Fig. 4에 각각 나타내었다. 주요장치는 반응기, 증습기, 혼합기로 구성되어 있으며, 활성탄 충전 Biofilter의 경우 증습기를 제작하지 않았다.

먼저 반응기는 미생물과 담체를 충전하여 악취성분을 생물학적인 분해과정을 통해 제거하는 부분으로 화산석 충전 Biofilter는 내경 9 cm, 높이 150 cm의 원형아크릴관 2조로 구성되어 있으며, 활성탄 충전 Biofilter는 내경 6 cm, 높이 70 cm의 원형아크릴관 3조로 구성되어 있다. 충전부피는 각각 7.5 L과 1.1 L이며, 담체는 다공판 위에 충전하였다. 각 반응기는 기본적으로 상부로 유입되어 하부로 유출되는 하향식을 채택하였으며, 상향식과의 비교실험을 수행하였다. 상부 유입부에는 영양물질과 세척수 공급을 위한 분무기가 설치되어 있으며, 하부에는 드레인수의 저장 및 배출이 가능한 구조로 되어 있다. 충전 깊이별 가스 시료채취와 담체 시료채취를 위한 시료채취구를 설치하였다.

다음으로 증습기는 화산석 충전 Biofilter에만 설치하였으며, 반응기로 유입되는 가스의 상대습도를 높임으로써 반응기에 적절한 수분을 공급하기 위하여 설치하였다. 하부에는 대기중의 공기가 송풍기로 유입되며, 상부에는 펌프를 이용하여 물을 분무함으로써 증습이 되도록 하였고, 증습기 내에는 플라스틱 담체를 충전하여 접촉면적의 증가로 인한 효과적인 증습이 이루어지도록 하였다.

혼합기는 증습기에서 증습된 실내 공기와 오염물질을 일정 유량비로 혼합함으로써 운전에 필요한 농도의 오염물질을 반응기로 유입시켰다. Air pump를 이용하여 실내 공기를 필요한 유량으로 공급하고, 각 조의 반응기로 유입되는 혼합가스의 유량은 보정된 유량계를 사용하여 조절하였다.

(a) Scoria biofilter



(b) Activated carbon biofilter

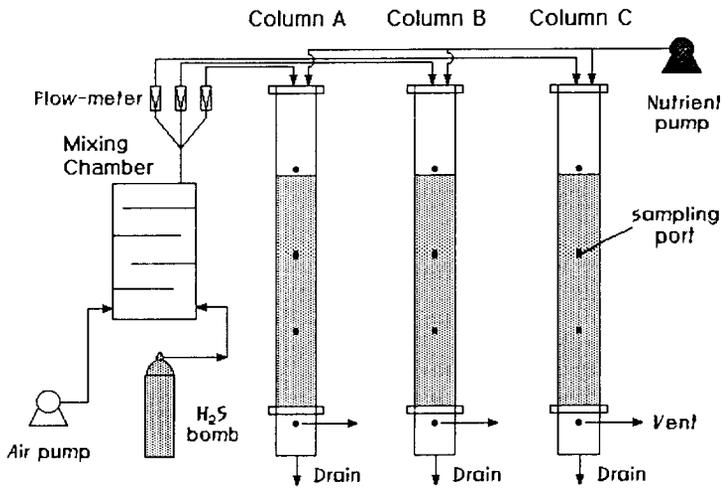


Figure 4. Schematic diagram of lab-scale biofilter.

3.1.2. 충전 재료

가. 충전담체 (매디아)

충전담체는 반응기 내에 고정되어 있으면서 미생물을 부착성장시켜 이러한 미생물에 의해 악취성분의 제거가 가능하도록 한다. 따라서 이러한 담체의 적절한 선택은 상당히 중요하다.

본 연구에서는 화산석(Volcanic rocks, Scoria)과 활성탄을 담체로 채택하였다. 먼저 화산석의 경우 제주도에 산재해 있어 경제적인 면에서 비용절감의 효과를 얻을 수 있으며, 그 특성상 미생물의 부착성장을 보장하고, 높은 공극율과 비교적 강도가 크므로 장기간 연속 운전에서 변형 및 압밀에 의한 압력강하의 증가와 단회로 현상 등의 문제점을 유발하지 않는 장점을 가지고 있다. 활성탄의 경우 일반적으로 수처리 분야에서 널리 이용되고 있으며, 또한 흡착에 의한 악취 제거 등에 많이 사용되고 있다. 따라서 활성탄의 큰 비표면적과 낮은 밀도 그리고 일정 이상의 물리적 강도를 이유로 생물탈취탑의 충전담체로써도 그 기능을 충분히 발휘한다.

반응기에 충전한 담체는 먼저 채분리하여 직경이 화산석의 경우 12~17 mm, 활성탄의 경우 5~7 mm인 것들만 선별한 후에 물로 수회 세척하여 미세입자들을 제거하였다. 각 반응기에 충전된 화산석과 활성탄의 중량은 동일하게 각각 6.0 kg과 0.64 kg이었으며, 충전에 사용한 것과 동일한 화산석과 활성탄 일부를 채취하여 밀도, 공극율, 함수율 등의 특성 분석 실험을 수행하여 그 결과를 Table 8에 요약 정리하였다.

Table 8. Physical characteristics of packing material.

Physical characteristic	Scoria	Activated carbon
Apparent density, g/cm ³	2.00	1.38
Packing density, g/cm ³	0.80	0.58
Void volume ratio	0.50	0.42
Water holding capacity, %(w/w)	31.70	46.30
Mesh size, mm	12~17	5~7

나. 탈취미생물

본 실험에서 사용된 탈취미생물의 균주는 *Bacillus* sp.를 사용하고 있는 하수처리장의 반송슬러지를 접종하였다. *Bacillus* sp.는 원핵생물 중에 비광합성 세균에 속하며, Gram (+) 세균으로서 독립적 또는 사슬형태로 존재하고 형태상으로 간균 또는 원형으로 $0.5 \times 1.2 \sim 2.5 \times 10 \mu\text{m}$ 크기에 속한다. 다른 분류상의 큰 특징은 불리한 환경이 되면 내생포자를 형성하는 것이다. 유기폐수 성분의 분해성 및 자화성이 있으며, 육편, 단백질을 분해하고 전분을 포도당으로 분해하며, 또한 지방과 취기성분을 분해하는 특성이 있다. 유기폐수 중의 암모니아, 황화수소, 아민류를 직접 섭취 또는 분해·자화한다(염혜경, 2001).

화산석 Biofilter의 경우 반응기 내 접종은 영양물질 공급 펌프를 이용하여 각 반응기의 상부로 약 3일 동안 순환시킴으로써 접종하였다. 반응기에 접종한 *Bacillus* sp. 슬러지는 MLSS농도가 6,720 mg/L, MLVSS가 5,130 mg/L였으며, 최종적으로 부착된 미생물의 양은 0.517 g-MLVSS/g-dry material로 분석되었다. 활성탄 Biofilter의 경우 담체를 슬러지와 직접 혼합하여 미생물을 부착시킨 후 각 반응기에 충전하였다.

3.2. 시료의 분석

3.2.1. 가스 분석

본 연구에서 오염물질로 사용한 gas는 황화수소(H_2S), 암모니아(NH_3)와 Toluene이며, 황화수소와 암모니아는 순도 99 % 이상의 가스분배를 이용하여 needle-valve로 그 유량을 조절하여 혼합기에서 일정농도로 혼합되도록 하였다. 톨루엔의 경우 흡수병에 액상 톨루엔을 넣고 역으로 공기를 주입하여 기화된 톨루엔을 혼합기로 주입하였다.

황화수소는 가스 검지관(GASTEC, Japan)을 이용하여 각 반응기에 부착되어 있는 시료채취구로부터 직접 분석하였다. 또한 시료채취구를 통하여 gas-tight syringe로 시료 채취 후 Gas chromatography(FPD, HP 6890, U.S.A.)를 이용한 기기분석법과 흡수액으로 흡수한 후 이를 흡광광도계를 이용한 메틸렌블루법(대기오염 공정시험법)을 병행하여 실시하여 이들에 대해 상호 검증하였다. 암모니아의 경우 검지관(GASTEC, Japan)을 이용하여 분석하였으며, Gas chromatography(FID, DS 6200)를 이용하여 톨루엔 농도를 분석하였다.

그리고, 시료 채취시 온도, 습도 및 압력강하를 측정하였다. 온도 및 습도는 습도계(Cole-pamar, U.S.A.)를 이용하여 측정하였으며, 압력강하는 경사마노메타(DWER, U.S.A.)를 이용하여 측정하였다.

Table 9에는 황화수소의 Gas Chromatography 분석조건을 나타내었다.

Table 9. Analytical condition of gas-chromatography.

Item	Analytical condition
Detector	Flame photometric detector (FPD)
Column	Chromosil 330, 8' (6 packed) \times $\frac{1}{8}$ " OD Teflon FEP
Oven	40°C
Carrier	Nitrogen, 20ml/min
Injection	0.2ml nitrogen approx, 1ppm each analyte

3.2.2. 드레인수 분석

바이오필터 내의 수분 공급과 반응생성물의 세척 및 미생물 성장에 필요한 영양물질 공급을 위하여 여러 형태의 용액을 공급하게 되며, 이로 인한 침출수가 발생된다. 먼저 본 연구에서 공급된 영양물질의 구성은 Yeast extract 2g, KH_2PO_4 2g K_2HPO_4 2 g, NH_4Cl 0.5 g, KNO_3 0.5 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.05 g, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.03 g, EDTA 0.02 g/L이며, 바이오필터에 공급할 때에는 이를 수돗물과 10~20배 희석하여 공급하였다.

연속적으로 순환 공급되는 nutrient에 의해 발생하는 드레인수는 1일 1회 회수하여 H_2S 산화에 의한 생성물과 이로 인한 pH 변화를 측정하였다. 먼저 pH측정은 pH meter(ORION, model 420A, U.S.A.)를 사용하여 측정하였고, 현미경을 통하여 미생물 활성을 주기적으로 확인하였다. 그리고 NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 등의 음이온 분석은 음이온 교환칼럼을 이용하여 Ion chromatography(DX 100, U.S.A.)로 분석하였으며, 분석 조건은 Table 10과 같다.

Table 10. Analytical condition of ion-chromatography.

Item	Analytical condition
Model	DIONEX, DX-120
Column	IonPac AS4A-SC 4mm(10-32)
Detection	Suppressed Conductivity SRS
Eluent	1.7mM NaHCO_3 / 1.8mM Na_2CO_3
Flow	1.7mL/min
Injection	50 μl

4. 결과 및 고찰

4.1. 황화수소 충전 Biofilter

4.1.1. 유입농도 및 유량 변화에 따른 H₂S 제거 특성

Biofilter는 일반적으로 폐가스가 중·저농도이면서 대량인 경우에 경제성과 효율성이 인정되고 있다. 따라서 적절한 농도와 유량의 산정이 중요한 설계 인자이며 또한 황화수소의 미생물에 대한 저해효과 여부도 반드시 평가되어야 할 요소이다.

Fig. 4의 실험장치를 이용하여 H₂S의 유입농도 및 유량 변화에 따른 제거 특성을 살펴보았다. 제주도 화산석(Scoria)을 담체로 하여 충전높이는 1.2 m, 충전부피는 7.6 L, 충전중량은 6.1 kg, 충전층의 공극율은 48.9 %로 측정되었다. 탈취 미생물 균주로서 *Bacillus sludge*를 적용하였으며, 충전된 담체에 상부로부터 연속적으로 분무하여 미생물이 부착하도록 하였다. Nutrient 용액은 탄소원인 yeast extract(2 g/L)를 포함한 500 mL를 수돗물과 혼합하여 매일 5 L씩 공급하였으며, 약 30 mL/min의 유량으로 연속 공급하였다.

가. 유입농도 변화

황화수소 단일물질에 대한 농도변화 실험은 저농도 조건(30~280 ppm)에서 충분히 순응된 바이오필터에 유입유량을 15.2 L/min(SV 120 /hr)으로 일정하게 유지하면서 초기에 황화수소의 유입농도를 400 ppm으로 공급하였으며, 단계적으로 황화수소의 유입농도를 600, 800, 1100, 1300, 1500 ppm으로 증가시켰다. 4~5일마다 농도를 증가시키는 방법으로 연속실험한 결과를 Fig. 5에 운전일자별 유입(Inlet)·중간(Middle)·유출(Outlet) 농도 및 제거효율(Eff.)을 나타내었다.

1100 ppm까지는 유입농도의 증가에 대해 충분한 미생물의 제거능으로 인하여 유출가스 내에 황화수소가 거의 검출되지 않았으며 99 % 이상의 제거효율을 유지하였다. 유입농도 1300 ppm에서는 유출농도가 약 100 ppm 정도로 증가하였으며, 유입농도 1500 ppm에서는 유출농도가 약 230 ppm으로 증가하여 제거효율은 85 %로 감소하였다. Yang and Allen(1994)에 의하면 콤포스트 Biofilter에서 황화수소 유입농도가 약 2650 ppm으로 공급된 경우에도 99.9 % 이상의 제거효율을 나타내었다고 보고하

였다. 따라서 하수처리장 등 환경기초시설 및 산업시설에서 발생하는 황화수소의 농도가 수백 ppm 이하임을 감안할 때 Biofilter에서 황화수소의 미생물에 대한 저해작용은 나타나지 않을 것으로 사료된다.

Fig. 6은 유입농도 변화에 따른 충전 깊이별 황화수소 농도 변화를 나타내었으며, 그림에서 충전깊이 '0 cm'와 '120 cm'는 각각 유입과 유출농도를 의미한다. 그림에서 보는 바와 같이 600 ppm 이하의 유입농도에 대해 반응기의 중간부 이전에 거의 제거되고 있으며, 높은 유입농도에 대해 충전층 전체에서 직선적으로 농도가 감소함을 알 수 있다. 이는 유입부의 저해작용이나 확산 제한과 같은 문제점이 나타나지 않고 충전층 전체가 효과적으로 이용되고 있음을 의미한다.

Chung *et al.*(1996)은 석유정제, 폐수처리, 음식물가공, 종이제조 및 연료처리 등의 사업장에서 일반적으로 발생하는 황화수소 농도가 5~60 ppm인 점을 감안하여 유입농도를 60 ppm 이하인 조건에서 실험하였으며, SV 103 /hr의 경우 일주일 정도의 순치기간을 가진 후 98 % 이상의 제거효율을 보였다. 박상진과 김대승(1999)에 의한 세라믹 담체를 이용한 H₂S 제거 실험 결과 SV 62 /hr의 조건에서 최대유입농도 2000 ppm에 대해 99 % 이상의 제거효율을 나타내었다.

유입농도 1100 ppm으로 운전되고 있는 바이오필터에서 유입농도를 200 ppm으로 낮춰서 4일간 운전한 후 다시 유입농도를 1100 ppm으로 조절하여 운전한 결과 하루 동안 제거효율이 약 10 %정도 감소하였으나, 그 이후에는 제거효율이 다시 회복되었다. 또한 실험 중간에 약 10000 ppm 이상의 고농도의 황화수소가 3시간 정도 유입된 후 다시 유입농도를 1,100 ppm으로 조절하였을 때 하루 동안 제거효율이 약 55 %까지 감소하였으며, 2, 3일째에는 각각 82, 96 %로 회복되었고 4일째에는 고농도 황화수소 유입에 따른 저해작용으로부터 회복되어 제거효율이 99 %까지 상승하였다.

Table 11. Experimental results of H₂S removal in the various inlet concentration.

Flow-rate (L/min)	H ₂ S conc. (ppm)			Removal eff. (%)		IL (g/m ³ /hr)	EC (g/m ³ /hr)	
	Inlet	Middle	Outlet	Middle	Outlet		Middle	Outlet
15.2	403	0	0	100	100	81	81	81
15.2	620	5	0	99	100	125	124	125
15.2	823	176	0	79	100	166	130	166
15.2	1113	598	4	46	100	224	104	223
15.2	1318	783	90	41	93	265	108	247
15.2	1490	928	230	38	85	300	113	254

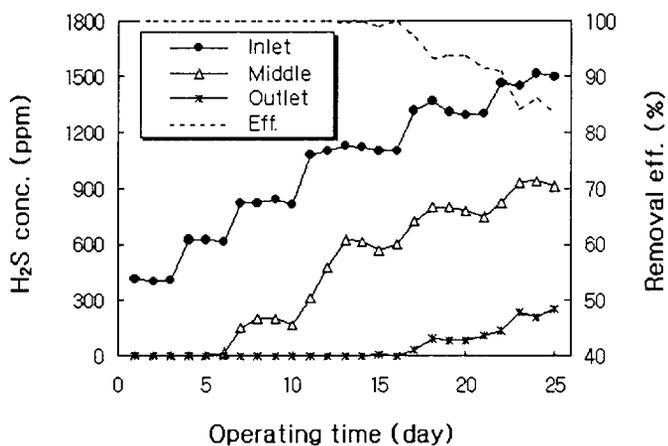


Figure 5. H₂S removal patterns at constant air flow rate and varying inlet concentrations.

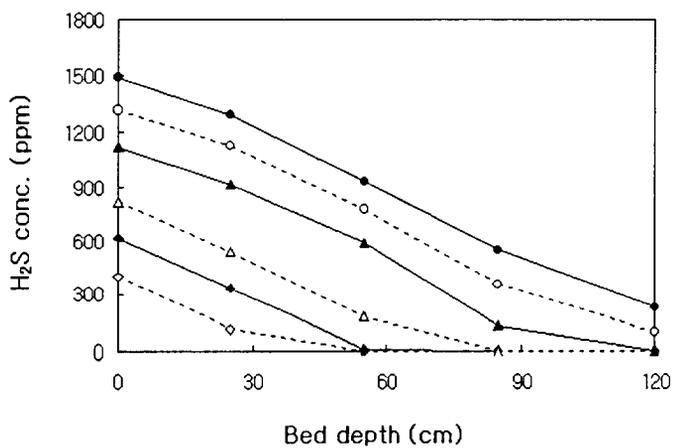


Figure 6. Change in H₂S concentration as a function of bed depth under various inlet concentration.

나. 유입유량 변화

현장에서 발생하는 악취성분의 농도와 유량은 다양하며, 고농도의 저유량으로 발생하는 악취에 대해 물리·화학적인 처리방법도 안정된 처리효율과 경제성을 갖는다. 그러나 저농도의 고유량으로 발생하는 경우에는 기존의 물리·화학적인 방법으로 처리시에는 효율에 비해 비용의 급격한 증가를 초래한다.

Biofilter가 고유량의 폐가스를 처리하기 위해서는 짧은 체류시간으로 운전되면서도 안정된 제거효율을 유지하여야 한다. 체류시간을 나타내는 여러 가지 변수가 사용되고 있으나 주로 반응기 충전부피를 유량으로 나눈 공탑접촉시간(EBCT, empty bed contact time)과 이의 역수인 공간속도(SV, space velocity)를 사용한다. 일반적으로 표현하는 단위는 각각 [sec]와 [hr]이다. 같은 처리장치를 사용하더라도 충전재의 종류와 충전방법 등에 의해 공극율이 달라지며 따라서 실제체류시간(HRT)도 변하게 되므로 상대적인 비교를 위해서는 공극율과 무관하게 반응기의 체적만을 고려하는 EBCT를 사용하게 된다.

유입유량 변화, 즉 EBCT 변화에 따른 황화수소 제거 특성을 알아보기 위해 일반적으로 환경기초시설 등에서 높은 경우 발생할 수 있는 250 ppm을 유입농도로 설정하고 유입유량을 단계적으로 증가시키면서 실험을 수행하였다. 4~5일마다 유입유량을 증가시켜 EBCT 60, 30, 20, 15, 11, 8, 5.5 sec로 운전한 연속실험 결과를 Fig. 7에 유입(Inlet), 중간(Middle), 유출(Outlet) 농도와 제거효율(Eff.)로 나타내었다. Fig. 8과 9에는 EBCT 변화에 따른 층깊이별 농도 변화 및 제거효율 변화를 각각 나타내었으며, Fig. 10에는 유입부하량 변화에 대한 제거용량을 나타내었다.

먼저 EBCT의 단계적인 감소에 대해 충격 효과 없이 안정된 처리가 가능하였으며, EBCT 60 sec에서 11 sec(SV 327 /hr)까지는 99.9 % 이상의 제거효율이 일정하게 유지되었다. EBCT 8.2 sec(SV 440 /hr)에서 유출농도가 평균 4 ppm 정도로 98 %의 제거효율을 나타내었으며, EBCT 5.5 sec(SV 655 /hr)로 감소한 경우에도 유출농도가 25 ppm 정도로 90 %의 제거효율 나타내었다. 결과적으로 볼 때 현재 현장에 적용되고 있는 Biofilter의 경우 수십 ppm의 유입농도에 대해 대부분 EBCT는 약 60~20 sec로 운전되고 있음을 감안할 때 본 연구결과로부터 EBCT를 약 10 sec까지 감소시킴으로써 반응기의 체적, 즉 소요부지면적을 약 50% 이하로 감소시킬 수 있을 것으로 사료된다.

유입부하량은 충전물질의 단위 부피당 단위 시간당 시스템으로 유입되는 H₂S양 (g/m³ · hr)으로 정의된다. 최대 제거용량은 시스템이 미생물 활성도에 대한 저해작용

없이 견딜 수 있는 최대 H₂S 부하율이며 유입부하율과 같은 단위를 사용한다. 이러한 두 변수는 시스템의 운전조건 및 충전재의 종류에 따라 달라지며, 실제 시스템의 설계 및 운전상의 핵심적인 역할을 수행하는 것으로 알려져있다. 최대 제거용량은 90 % 이상의 제거효율을 나타내는 최대 유입부하량 또는 유입부하량에 대한 제거용량 그래프에서 최대 제거용량으로 나타낸다.

본 연구에서 유입농도 및 유량변화에 대한 실험결과로부터 산정된 최대 제거용량은 254 g-H₂S/m³·hr (7.6 g-H₂S/kg-media·day)로 나타났다. Peat moss를 이용한 Furusawa *et al.*(1984)의 연구 결과 최대 제거용량은 0.44 g-S/kg-media·day이었으며, Yang and Allen(1994)의 콤포스트를 이용한 연구 결과 최대 제거용량은 130 g-S/m³·hr로 나타났다. 유입농도 60 ppm의 조건에서 EBCT 변화 실험을 수행한 Chung *et al.*(1996)의 결과에 의하면 EBCT 28 sec까지 약 99 %의 제거효율을 유지하였으나 EBCT 15 sec인 경우 제거효율이 약 77 %까지 감소하였다. 황토와 왕겨 농축슬러지를 혼합 충전한 토양탈취상의 실험을 통한 김환기와 박찬수(2000)의 결과에 따르면 SV 200 /hr에서 부하율 0.8 g-H₂S/ kg-media·day (유입농도 100~160 ppm)일 때 98%의 제거율을 보였고 SV 300 /hr에서 부하율 0.79 g-H₂S/kg-media·day (유입농도 60~160 ppm)일 때 72.2 %의 제거율을 나타내었다. 또한 황산화 균주를 부착시킨 다공성세라믹을 이용한 황화수소 제거실험을 한 박상진 등(1999)의 연구에 따르면 전체적으로 109~3841 ppm의 유입농도범위에서 실험하였으며, EBCT 24 sec(SV 150 /hr)로 유입용량이 증가된 경우 약 3일정도의 순치기간이 필요한 것으로 나타났고 전체적으로 98%이상의 처리가 가능한 것으로 보고하고 있다.

Table 12. Experimental results of H₂S removal in the various flow-rate(EBCT).

Flow-rate (L/min)	EBCT (sec)	SV (/hr)	H ₂ S conc. (ppm)			Removal eff. (%)		IL (g/m ³ /hr)	EC (g/m ³ /hr)	
			Inlet	Middle	Outlet	Middle	Outlet		Middle	Outlet
7.6	60	60	249	0	0	100	100	25	25	25
15.2	30	120	250	0	0	100	100	50	50	50
22.8	20	180	255	0	0	100	100	78	78	78
30.4	15	240	251	4	0	99	100	100	98	100
41.5	11	327	250	40	0	84	100	136	114	136
56.0	8.2	440	250	104	4	58	98	185	108	182
84.0	5.5	655	254	142	25	44	90	282	124	254

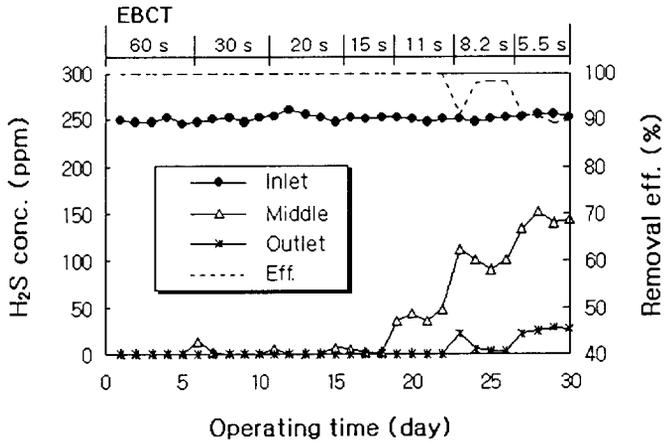


Figure 7. H₂S removal patterns at constant inlet concentration and varying flow-rate (EBCT).

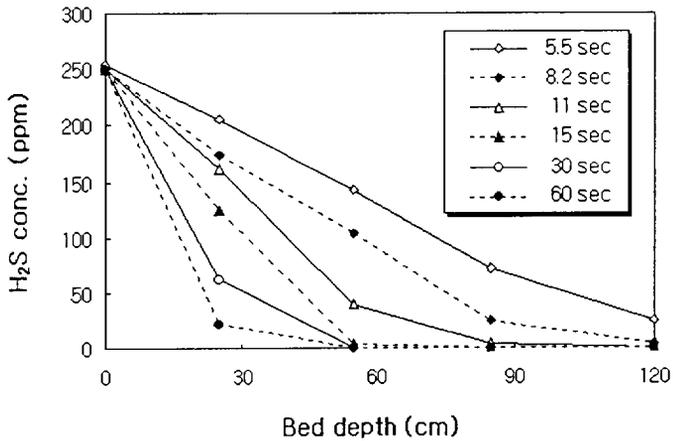


Figure 8. Change in H₂S concentration as a function of bed depth under various flow-rate (EBCT).

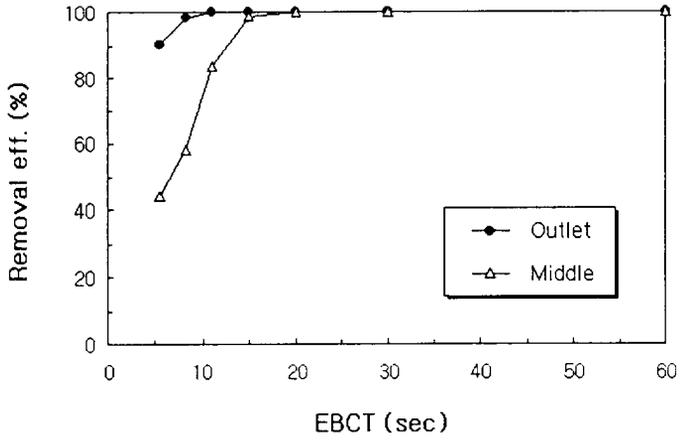


Figure 9. Removal efficiency of H₂S as a function of EBCT.

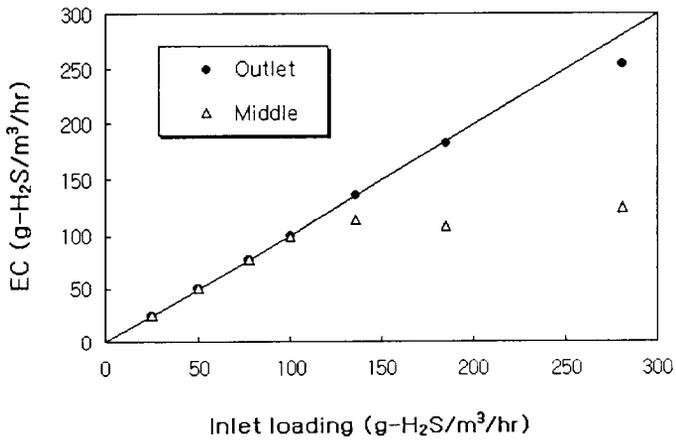
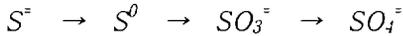


Figure 10. Relation between inlet loading and elimination capacity in the various EBCT.

다. 드레인수 특성

증습이나 기타 살수용액의 공급으로 인하여 드레인수가 생성되며, 이는 일부가 반송되거나 폐기된다. 이러한 드레인수는 미생물의 산화반응의 결과 생성물 중 대기 중으로 방출되는 CO₂외의 수용성 물질을 바이오필터 외부로 배출시키는 역할을 하며, 반응기 내부의 반응기작을 예측하거나 pH 등을 간접적으로 측정하는 수단으로 이용이 가능하므로 드레인수의 분석 또한 중요하다 할 것이다.

황산화 미생물들은 그 종과 환경에 따라 여러 형태의 황을 이용하여 성장할 수 있으며, 그 최종생성물도 다소 차이가 있는 것으로 보고되고 있다. Buisman *et al.*(1990)의 보고에 의하면 *Thiobacillus* sp.에 의한 황의 호기적 조건에서의 생화학적 제거 경로는 다음과 같다.



대부분의 황산화 미생물의 경우 황화합물을 원소황의 중간 경로를 거쳐 최종적으로 황산 이온으로 산화시키는 것으로 알려져있다. 제거되는 황화수소의 40~60 %는 원자상태의 황으로 산화되며 나머지 30~50 %는 SO₄²⁻의 형태로 산화된다 (Degorce-Dumas *et al.*, 1997). SO₄²⁻의 형태로 전환된 황은 수분의 수소와 결합한 후 황산을 형성한다. 그러므로 장기간 동안 황화수소를 처리하면 생물탈취상 충전재료 뿐만 아니라 응축된 수분의 pH까지도 낮아진다(남궁완 등, 1998). 따라서 최종적으로 생성된 황산이온으로 인한 pH 저하가 야기되며, 이의 주기적인 측정과 적절한 조절은 안정된 H₂S 제거효율을 얻는데 필수적인 요소이다.

본 실험에서는 미생물의 nutrient 공급으로 인해 발생하는 반응기 하부의 드레인수를 매일 회수하여 분석하였으며, pH와 하루에 제거된 기상의 H₂S 양과 생성된 액상의 SO₄²⁻의 양을 Fig. 11에 나타내었다. EBCT 11 sec 이상으로 운전된 경우 pH는 약 2정도를 유지하였으며, 하루 동안 기상으로부터 제거된 황화수소의 양과 드레인수 내에 생성된 황산이온의 양이 거의 유사함을 알 수 있다. 이러한 결과는 Biofilter 내에서 기상의 황화수소가 물리적 흡수나 흡착에 의해 제거된 것이 아니라 미생물의 산화작용으로 인하여 제거되었음을 검증하는 자료가 된다. EBCT 8 sec 이하로 운전된 경우 pH가 약 1.1정도까지 급격히 떨어졌으며, 제거된 황화수소의 양에 비해 생성된 황산이온의 양이 다소 적음을 알 수 있다. 이는 미생물에 의한 황산화 반응기작에서 고농도의 황이 존재할 때 완전한 산화반응이 일어나지 못한다는 Chung *et al.*(1996)의 연구 결과로 설명되어 질 수 있을 것이다.

Wada *et al.*(1986)은 pH 3 이하에서부터 급격한 세포수의 감소 결과가 나타났고, pH의 저하는 황화수소 분해균주에 심각한 영향을 미친다고 보고하고 있으며, 콤포스트 바이오필터를 이용한 황화수소 제거실험을 수행한 Yang and Allen(1994)은 pH 3.2 이하부터는 제거율이 급격히 감소하였고, *Pseudomonas putida* CH 11을 탈취 미생물 균주로 하여 황화수소 제거실험을 수행한 Chung *et al.*(1996)은 적정 pH를 6~8로 제안하고 있다.

대부분의 생물탈취공정에서 중성영역인 경우에 최대 제거효율을 나타내고, 일반적으로 낮은 pH에서 제거효율이 급격히 감소하는 경향을 가지는 것으로 알려져있다. 반응기 내 적정 pH 유지를 위해서는 알카리중화법과 충전재에 석회를 첨가하는 방법과 주기적인 살수를 통해 담체표면에 생성되는 산을 세정하는 방법이 보고되고 있으나, 전자의 경우 염이 형성되며 후자의 경우 과도한 살수로 인한 탈취균주 유실 및 압력손실 증가를 초래하므로 pH 조절은 생물탈취기술에 있어 매우 중요한 운전 인자로 인식되고 있다(Warren and Raymond, 1997; 박상진과 김대승, 1999).

박상진과 김대승(1999)의 연구 결과에서 pH 1.65까지 감소하여도 제거율에 그다지 큰 영향은 미치지 않는 것으로 나타났으며, 본 연구에서도 pH 2 이하의 산성 조건에서 제거효율의 저하는 관찰되지 않고 안정된 효율을 유지하였다. 따라서 실제 현장에 적용함에 있어서 pH 조절을 위한 별도의 장치나 약품의 소요를 감소시킬 수 있을 것이다. 실제 반응기의 설계 및 운전상에서 pH는 상당히 중요한 요소이다. 특히 현장에서 발생하는 혼합 악취성분을 제거하고자 할 때에는 pH의 저하에 의한 제한된 미생물의 성장과 유용한 미생물의 사멸로 인한 제거효율 감소를 초래하게 될 것이다. 그러므로 미생물에 필요한 nutrient의 공급 측면뿐만 아니라 pH 저하를 야기하는 황산이온의 축적을 방지하기 위하여 적절한 방법으로 반응기를 세척해야 함을 알 수 있다.

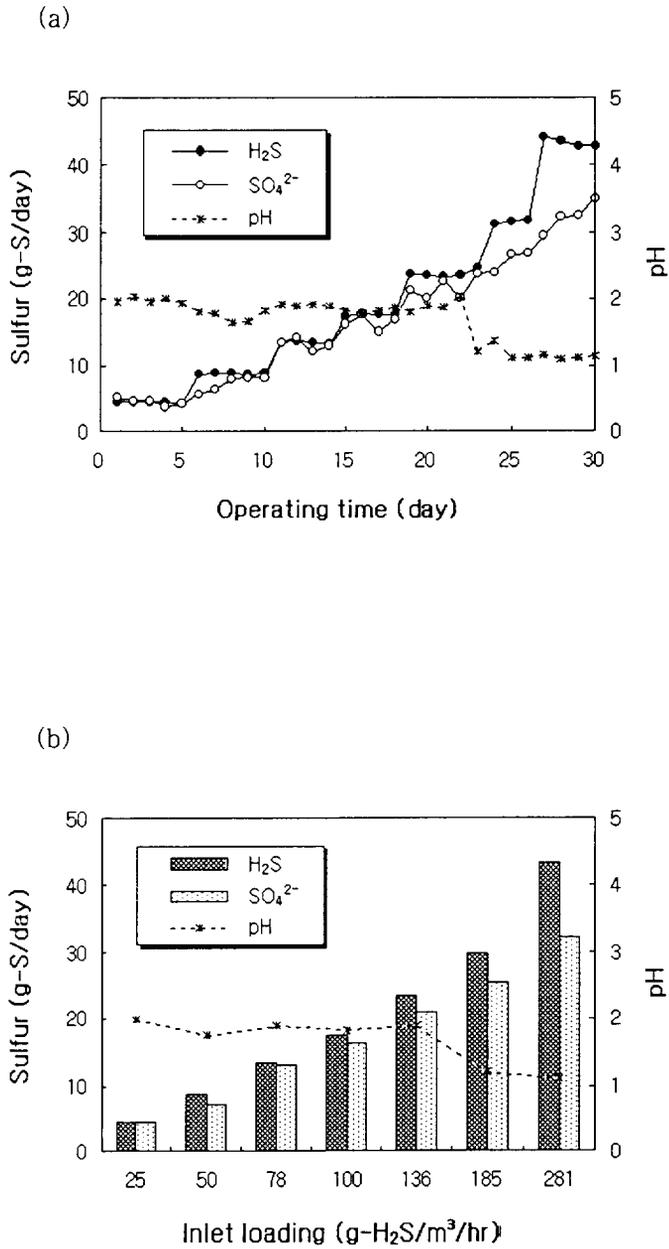


Figure 11. Variation of pH and sulfur under different EBCT.

4.1.2. H₂S와 NH₃ 동시 제거 특성

악취는 특성상 유기성악취와 무기성악취로 분류된다. 무기성악취는 H₂S, NH₃, (NH₄)₂S 등이 있고 나머지 대부분은 유기성악취이다. 특히, H₂S와 NH₃는 하수처리장 및 분뇨처리장에서 발생하는 악취성분의 대부분을 차지하며 그 취기강도도 크다(정연규와 안준성, 1994).



산화반응은 미생물의 산화작용을 의미하며, 중화반응은 황화수소의 최종생성물인 황산에 의해 혐기성 가스인 암모니아가 중화되는 반응이다. 본 연구에 있어서 황화수소 제거용 biofilter가 낮은 pH와 높은 황산이온 농도에서 운전되고 있으므로 암모니아는 미생물의 산화작용보다 중화작용에 의해 제거될 것으로 사료된다.

황화수소 제거용 biofilter에 암모니아 가스가 동시 주입될 경우 그 특성을 알아보기 위해 황화수소 유입농도 200 ppm, EBCT 15 sec로 운전되고 있는 biofilter에 암모니아를 50~300 ppm으로 주입하여 실험하였으며, Fig. 12에는 황화수소와 암모니아의 유입 및 유출부의 농도변화를 나타내었다. 암모니아의 유입농도가 100 ppm 이하인 경우 저해작용이 미흡하게 나타남으로써 황화수소 및 암모니아의 제거가 원활하게 이루어졌다. 반면 암모니아 유입농도가 200 ppm인 경우 암모니아의 독성에 의해 미생물의 저해작용이 뚜렷이 나타남으로써 황화수소의 제거능이 감소하는 경향을 나타내었으나 암모니아 및 황화수소 모두 완전 제거되었다. 암모니아의 유입농도가 300 ppm으로 공급되면서 biofilter 충전층 내에 암모니아의 농도가 매우 높아졌으며, 이로 인한 독성으로 미생물이 사멸되고 결과적으로 황화수소 및 암모니아의 제거효율이 급격히 감소하였다.

드레인수의 pH 및 황산이온농도 측정 결과를 기상으로부터 제거되는 황화수소 양과 함께 Fig. 14에 나타내었다. 황화수소의 반응생성물인 황산이온에 의한 암모늄이온의 중화반응에 의해 드레인수 내에 배출되는 황산이온의 양은 감소하였으며, 반면 pH는 증가하였다. 특히 암모니아 유입농도가 300 ppm인 경우 중화반응에 의한 암모늄이온의 제거되는 양보다 기상으로부터의 유입되는 양이 많아짐으로써 암모늄이온의 축적이 일어나고 pH는 약 8 이상까지 증가하는 결과를 나타내었으며, 이 때의 황산이온은 약 50 %가 중화반응에 의해 소비된 것으로 사료된다.

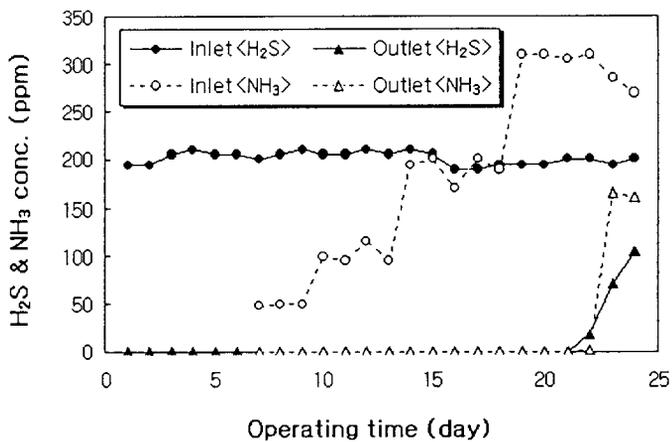


Figure 12. Variation of H_2S and NH_3 concentration under different NH_3 inlet concentration.

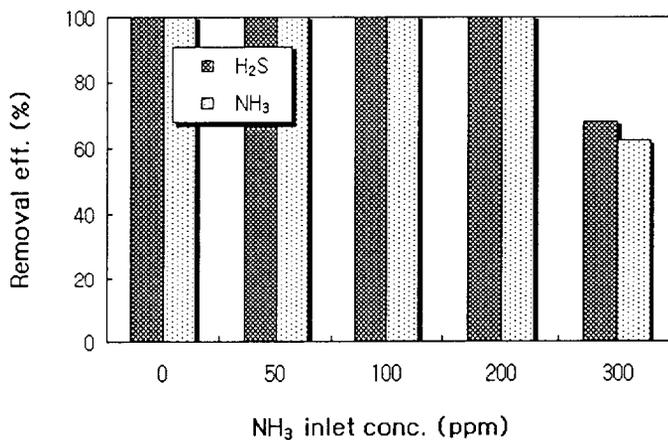
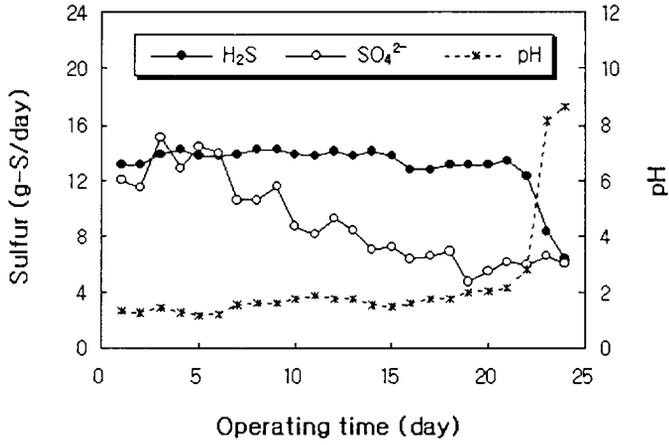


Figure 13. Removal efficiency of H_2S and NH_3 as a function of NH_3 inlet concentration.

(a)



(b)

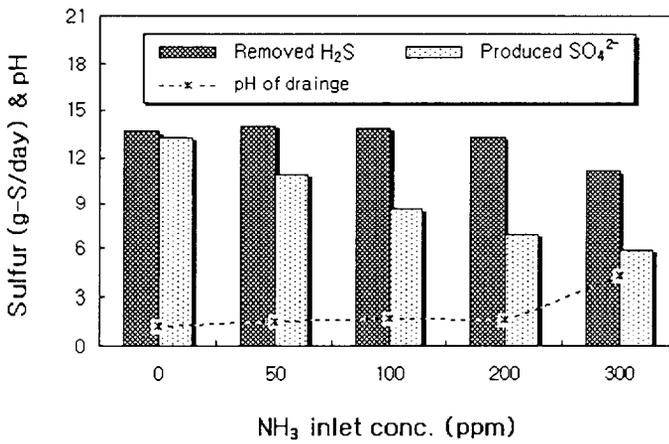


Figure 14. Variation of pH and sulfur under different NH₃ inlet concentration.

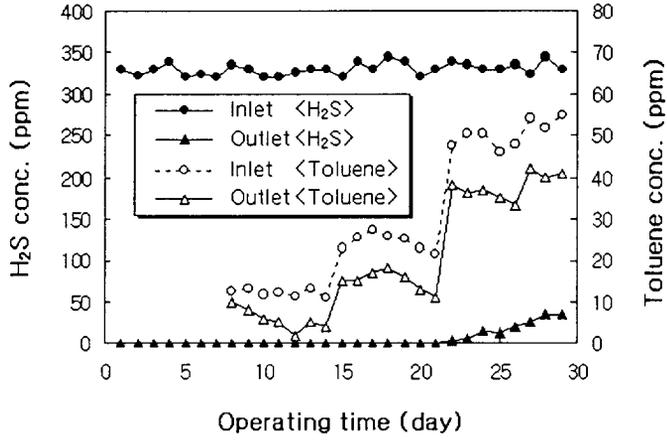
4.1.3. H₂S와 Toluene 동시 제거 특성

휘발성유기물질(VOCs, Volatile organic compounds)은 일반적으로 0.02 psia 이상의 증기압을 갖거나 끓는점이 100 °C 미만인 유기화합물로 정의된다. VOC의 주요 배출원은 연료의 불완전연소와 석유류 제품, 유기 용제 및 페인트의 증발, 주유소, 세탁소, 인쇄 및 출판시설, 각종 도장시설 등을 들 수 있으며, 이들은 대다수가 인간의 생활환경과 밀접한 관계를 가지고 있다. 또한 자연환경에서도 배출되는 것으로 밝혀지고 있어 VOC에 대한 문제는 심각하다. VOC는 인체 및 동식물에 유해한 2차 오염물질인 광화학산화물을 형성하는 전구물질로서 오존오염을 증가 시켜 오존주의보 및 경보 발령의 원인이 되고 있다. 그리고 VOC가 인체에 미치는 영향은 그 독성작용으로 중추신경계를 억제하는 마취작용이며, 일부 VOC는 말초신경장해를 가져오거나 암을 유발하는 것으로 잘 알려져있다(유철진, 1998).

국내의 경우 여천·울산 등 석유화학단지뿐만 아니라 수도권과 같은 대도시지역에서 오존오염 및 악취 문제 등 VOC로 인한 대기오염이 날로 증가하는 추세를 나타내고 있어 환경부에서는 1999년 수도권 대기환경규제지역내 VOC 배출시설에 대한 규제를 시작하였으며, 2000년과적 유기용제 및 페인트제조업을 비롯하여 자동차제조업 등 7개 업종의 약 2,300여 업체에서 VOC 배출억제 및 방지시설을 설치 완료하도록 하는 등 VOC에 대한 직접적인 규제가 강화되고 있다(한화진, 2000).

본 논문에서는 대표적인 VOC 물질인 Toluene을 황화수소 제거용 biofilter에 동시 주입할 경우 그 특성을 알아보기 위해 황화수소 유입농도 330 ppm, EBCT 15 sec로 운전되고 있는 biofilter에 Toluene을 10~50 ppm으로 주입하여 실험하였다. 두 반응기는 각각 혼합영양 조건(Mixotrophic condition)과 독립영양 조건(Autotrophic condition)으로 운전하였으며, 각각의 경우에 H₂S와 Toluene의 유입 및 유출농도를 Fig. 15에 나타내었다. 혼합영양 및 독립영양 조건에서 운전되는 biofilter의 경우 Toluene 유입농도 25 ppm까지 H₂S 제거에 저해작용을 나타내지 않았으나, 50 ppm으로 Toluene 유입농도를 증가시키면서 저해작용이 나타남으로써 H₂S의 제거효율이 감소하였다. 독립영양 조건의 경우 혼합영양 조건인 경우보다 H₂S 제거에 대한 톨루엔의 저해작용이 다소 크게 나타났으며, Toluene의 제거 또한 미흡하였다. 따라서 Toluene의 미생물 성장에 필요한 탄소원으로써의 이용은 불가능한 것으로 사료된다. Fig. 16에는 H₂S와 Toluene의 제거효율을 나타내었다.

(a) Mixotrophic condition



(b) Autotrophic condition

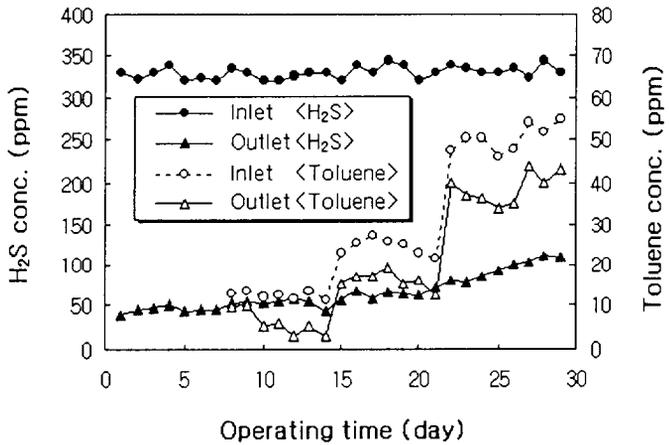


Figure 15. Variation of H₂S and toluene concentration under different toluene inlet concentration.

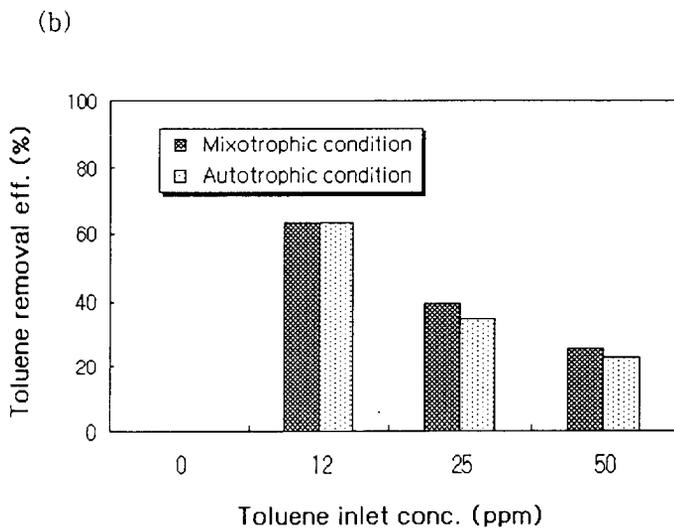
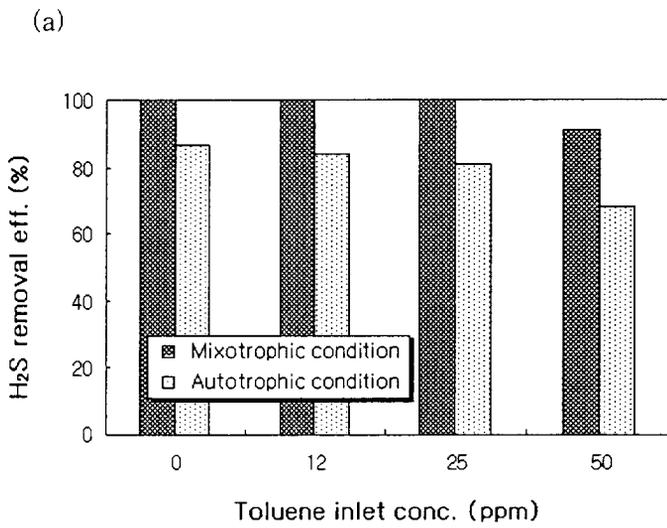


Figure 16. Removal efficiency of (a) H₂S and (b) toluene under different toluene inlet concentration.

4.2. 운전조건 변화에 따른 H₂S 제거 특성

4.2.1. 탄소원의 영향

가. 독립영양 조건(Autotrophic condition)

H₂S 제거에 탁월한 *Thiobacillus* sp.의 경우 대부분이 독립영양 미생물인 것으로 알려져있다. 미생물의 성장에 필요한 영양물질을 공급함에 있어서 앞선 실험에서는 yeast extract를 탄소원으로 공급하였다. 독립영양 조건에서의 실험은 탄소원인 yeast extract를 공급하지 않고 biofilter를 운전하였다. EBCT 8 sec인 조건에서 H₂S의 유입농도를 50~250 ppm으로 변화시키면서 그 제거 특성을 살펴보았으며, Fig. 17에 반응기의 유입과 유출농도 그리고 제거효율을 나타내었다.

유입농도 100 ppm까지는 제거효율이 100 %를 유지하였으나, 150 ppm 이상에서는 제거효율이 점차 감소하였으며, 250 ppm인 경우 75 %의 제거효율을 가졌다. yeast extract를 주입한 혼합영양 조건에서 운전한 경우 동일한 조건에서 약 98 %의 제거효율을 가졌다. 유입부하량 185 g-H₂S/m³/hr에서 독립영양과 혼합영양 조건에서 제거용량은 각각 139 g-H₂S/m³/hr와 182 g-H₂S/m³/hr로 산정되었으며, 독립영양 조건인 경우가 약 43 g-H₂S/m³/hr 낮게 나타났다.

Chung *et al.*(1997)의 연구 결과 황화수소 유입농도 60 ppm, SV 25 /hr의 조건에서 120 hr 간격으로 glucose 유무에 따른 제거효율 변화 실험을 하였으며, glucose를 주입하지 않은 경우 97.5 %의 제거효율에서 glucose를 주입한 경우 99.6 %로 제거효율이 약 2 % 정도 증가하였다. 이는 혼합영양인 조건에서 보다 높은 세포성장률과 황화합물에 대한 활성도를 가지기 때문인 것으로 보고하였으며, 이를 증명하기 위해 균체수를 측정한 결과 혼합영양인 조건에서 독립영양인 조건보다 1.5배 많은 것으로 나타났다.

드레인수의 분석결과 pH는 약 1.2까지 감소하였으며, 제거된 기상의 H₂S량의 약 50 % 정도가 SO₄²⁻로 생성되었다. 혼합영양 조건의 경우 pH는 약 1.1까지 감소하였으며, 제거된 H₂S량에 대해 약 70 % 이상이 SO₄²⁻로 생성되는 결과를 보였는데, 이는 독립영양인 조건보다 혼합영양인 조건에서 높은 세포성장률로 인하여 미생물의 개체수가 많을 뿐더러 황화합물에 대한 높은 활성도로 인하여 최종생성물인 황산으로 전환율이 높기 때문인 것으로 사료된다.

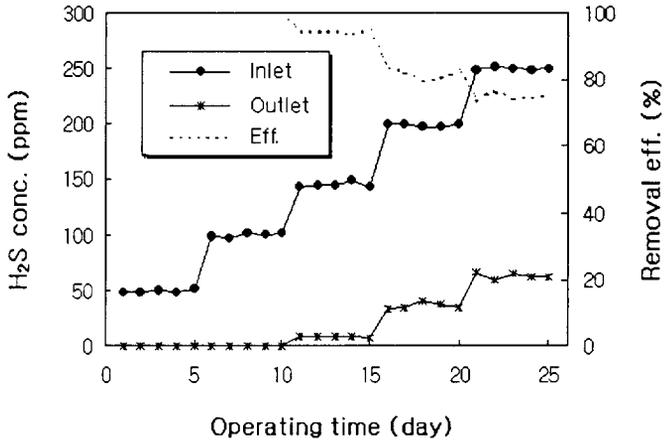


Figure 17. Variation of H₂S concentration under different inlet concentration in autotrophic condition.

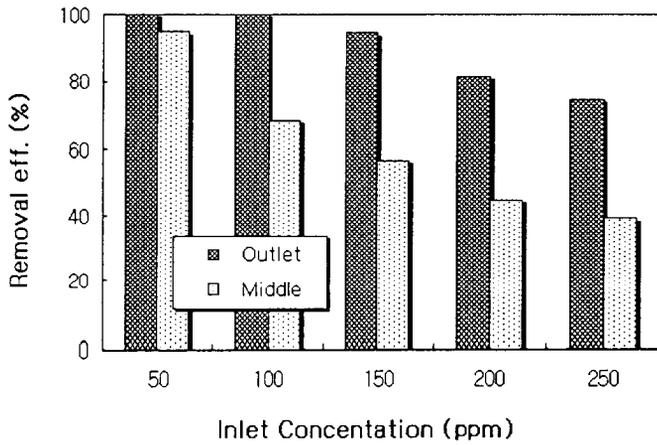


Figure 18. H₂S removal efficiency profiles in autotrophic condition.

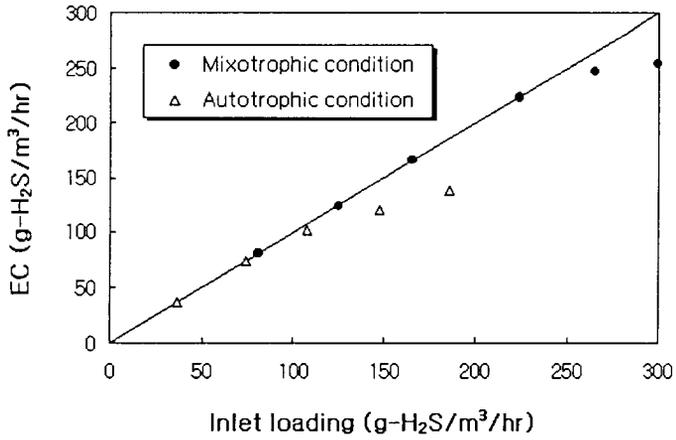


Figure 19. Relation between inlet loading and elimination capacity in autotrophic and mixotrophic condition.

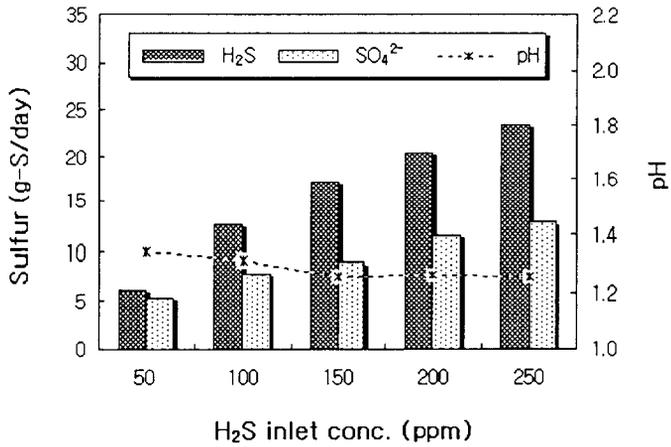


Figure 20. Variation of pH and sulfur in autotrophic condition.

나. Yeast extract 주입농도 변화

앞에서 살펴본 바와 같이 독립영양보다 혼합영양인 조건에서 H₂S 제거효율이 높음을 알 수 있었다. 따라서 yeast extract 주입량에 따른 H₂S 제거특성을 살펴보기 위해 공급되는 nutrient 용액 내의 yeast extract 농도를 0~400 mg/L로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 운전조건은 EBCT 8 sec, H₂S 유입농도 200 ppm으로 일정하게 유지하였다. 34일간의 연속 운전 결과를 Fig. 21에 H₂S 유입과 유출농도 및 제거효율로써 나타내었다.

Yeast extract를 넣지 않은 경우 제거효율이 약 79 %였으나, yeast extract의 주입농도가 증가함에 따라 제거효율이 증가하여 280 mg/L인 경우에 98 %의 제거효율을 보였으며, 400 mg/L인 경우에 100 %의 제거효율에 도달하였다. Fig. 22에 나타낸 바와 같이 yeast extract 농도가 200 mg/L인 경우에 중간부에서의 제거효율이 55 %, 400 mg/L인 경우에 제거효율이 70 %로 높게 나타났다. 따라서 장기간 운전하는 경우 yeast extract 농도를 200 mg/L 정도로 유지하여도 반응기 전체에 미생물이 충분히 번식하여 100 %의 제거효율을 유지할 수 있을 것으로 사료된다.

드레인수의 분석 결과 Fig. 23에 나타난 바와 같이 pH는 초기에 약 1.4에서 제거효율이 증가함에 따라 약 1.2까지 감소하였다. 또한 제거된 H₂S에 대해 드레인수 내로 배출된 SO₄²⁻의 양 또한 점차 증가하여 황산이온으로의 전환율이 초기에 약 55 %였던 것이 yeast extract 주입농도가 400 mg/L인 경우 약 80 %로 나타났다. 이는 앞서 설명한 것과 같이 yeast extract의 주입농도가 증가함에 따라 미생물의 개체수가 증가하고 미생물의 활성도가 높아짐으로써 최종생성물이 SO₄²⁻로 완전 산화되는 비율이 높아지기 때문인 것으로 사료된다. Chung *et al.*(1998)의 연구 결과에 의하면 황화수소 유입농도 60 ppm인 조건에서 EBCT 58 sec인 경우 영양 조건에 관계없이 약 98 % 이상 황산이온으로 완전 산화되었지만, EBCT 288 sec인 경우 독립영양인 조건에서는 98 %, 혼합영양인 조건에서는 74 %로 황산이온 생성율이 영양 조건에 따라 다르게 나타났다. 이는 독립영양인 조건에서 황화수소를 유일한 에너지원으로 이용하기 때문인 것으로 보고하였다.

Fig. 24에 나타낸 바와 같이 yeast extract의 주입농도가 증가함에 따라 미생물 번식으로 인하여 압력손실이 증가하는 것을 알 수 있었다. 초기에 압력손실이 충전층 전체에 대해 약 7 mmH₂O이었으며, 최종적으로는 약 14 mmH₂O로 2배 증가하였다. 압력손실의 증가는 운전비 증가의 요인이 되므로 안정된 제거효율 유지와 더불어 압력손실 증가를 동시에 고려하여 운전 조건을 선정하는 것이 바람직하다 할 것이다.

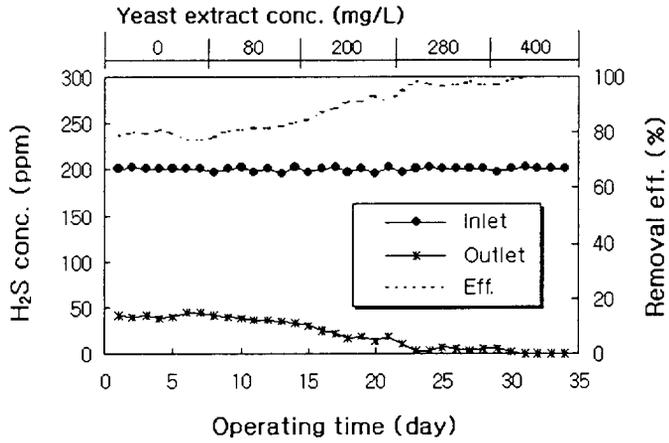


Figure 21. Removal patterns of H₂S in the various yeast extract concentration.

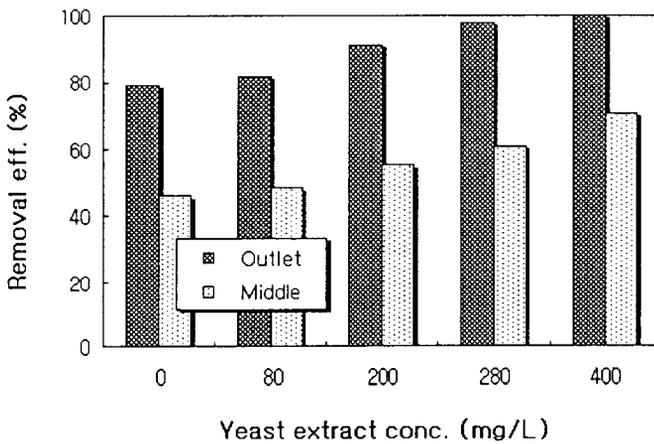


Figure 22. Removal efficiency of H₂S as a function of yeast extract concentration.

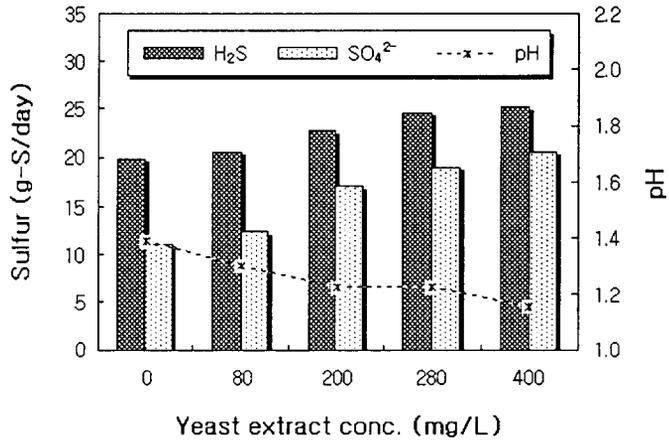


Figure 23. Variation of pH and sulfur under different yeast extract concentration.

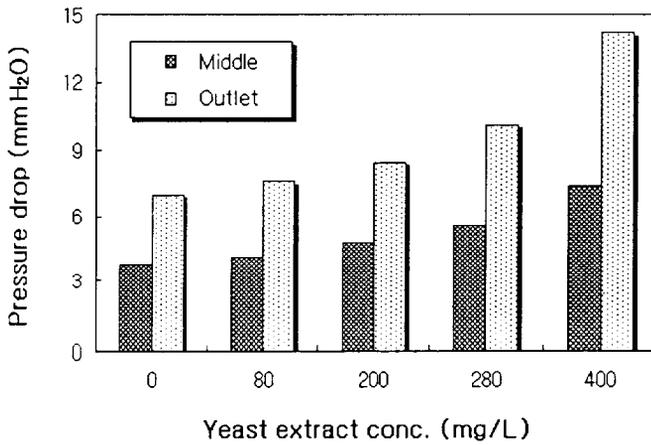


Figure 24. Variation of pressure drop under different yeast extract concentration.

4.2.2. Nutrient 살수량 및 살수 방법

일반적으로 biofilter의 운전에 있어서 반응기의 상부로부터의 살수는 미생물 성장에 필요한 수분을 공급하고 생물막을 형성하며, 반응생성물 또는 불필요한 물질을 세척하는 기능을 가진다. 살수가 적을 경우 충전층이 건조되어 미생물이 사멸할 수 있으며, 반대로 많을 경우 충전층 내에 수분이 과포화되어 공극을 폐쇄하고 이로 인한 압력손실의 증가를 초래한다.

본 연구에서 화산석을 충전한 경우 충공극율이 약 50 %로써 미생물 번식과 더불어 제거효율은 증가한 반면 압력손실은 낮게 유지되었으며, nutrient 살수량이나 살수 시간 변화에 대해 제거효율 및 압력손실의 변화가 거의 나타나지 않았다. 반면, 압력손실이 높은 상태에서 nutrient 살수량을 변화시키면서 압력손실과 제거효율의 변화를 살펴본 결과 Fig. 25에 나타난 바와 같이 살수량이 증가함에 따라 압력손실은 증가하는 반면 제거효율은 감소하는 경향을 나타내었다. 살수량 5 mL/min과 45 mL/min의 경우를 비교해볼 때 먼저 압력손실은 101 mmH₂O에서 173 mmH₂O로 증가하였으며, 제거효율은 97 %에서 80 %로 17% 감소하였다. 따라서 충전 담체 자체의 특성상 충공극율이 낮거나 압밀과 미생물의 과잉 번식으로 공극 폐쇄가 발생하는 경우 효과적인 악취 제거를 위한 살수량 조절이 더욱 중요한 운전인자로 작용할 것으로 사료된다.

다음으로 간헐적인 살수를 할 경우 살수될 때와 살수되지 않을 때의 제거특성이 달라질 수 있으므로 이를 알아보기 위해 90 min 동안 15 min간 살수할 때의 제거효율과 압력손실의 변화를 살펴보았다. Fig. 26에 나타난 바와 같이 살수 중에는 압력손실의 증가로 인한 제거효율이 감소하고 살수가 중단된 경우에는 압력손실이 줄어들면서 제거효율이 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 압력손실은 약 63 mmH₂O 정도의 차이를 보였으며, 제거효율은 약 3 %의 차이를 보였다. 이러한 현상은 충전층 내에 미생물의 과다 번식 등으로 압력손실이 큰 경우에 제한적으로 나타나며, 미생물의 과다 번식을 억제하고 적절한 수분을 공급함으로써 압력손실을 낮게 유지한다면 이러한 차이는 크게 나타나지 않을 것으로 사료된다.

이렇게 과도하게 압력손실이 증가한 경우 담체를 교체하거나 역세척을 하여야 한다. 물로써 역세척한 결과 압력손실은 43 mmH₂O로 감소하였으며, 역세척으로 인하여 감소한 제거효율은 약 6일 후에 100 %를 회복하였다.

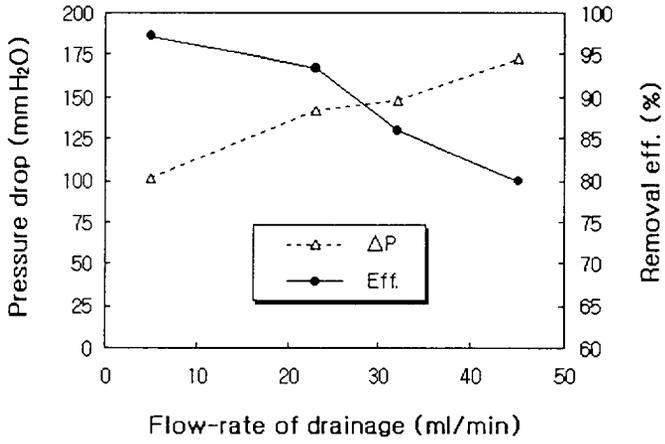


Figure 25. Effect of drainage flow-rate on pressure drop and H₂S removal efficiency.

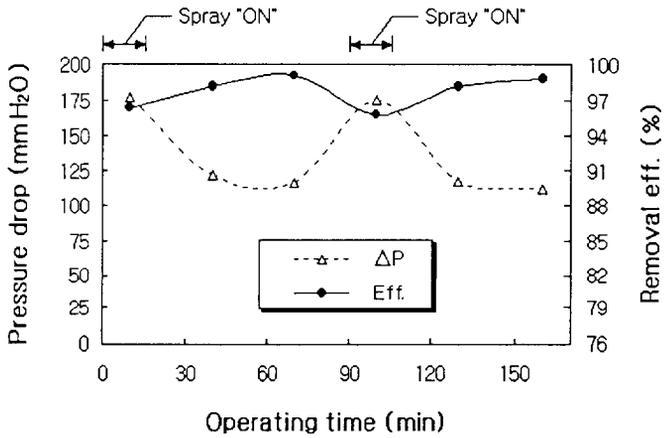


Figure 26. Effect of spray on pressure drop and H₂S removal efficiency.

4.3. 활성탄 충전 Biofilter

4.3.1. 흡착 및 세정에 의한 H₂S 제거

가. 활성탄 충전층에서 흡착에 의한 H₂S 제거

활성탄은 코코넛 껍질, 나무, 석탄 등으로 만들 수 있으나, 대부분의 산업용 활성탄은 역청탄으로 만들어지며 표면적은 600~1,400 m²/g이다. 활성탄은 비극성 물질을 흡착하며 대부분의 경우 유기용제 증기를 제거하는데 탁월한 효과가 있다(이주상과 임백규, 2001). 활성탄은 Van der waals 힘이나 가는 구멍으로의 내부확산, 모세관 응축 등의 작용에 의하여 많은 물질을 상당히 흡착 보전할 수 있다. 그러나 중성물질에 대해서는 효과적인 흡착능을 발휘하지만, 산성이나 염기성 성분에 대해서는 흡착능이 다소 떨어지는 경향이 있다. 염기성 및 산성 물질에 대한 효과적인 흡착작용을 일으킬 수 있는 첨착활성탄에 대한 연구 또한 진행되고 있다(조기철 등, 1999).

이러한 활성탄 자체의 흡착능을 알아보려고 Fig. 4(b)와 같은 활성탄 충전탑에 유입농도 100 ppm, 유입유량 8.25 L/min(EBCT 8 sec, SV 450 /hr)으로 H₂S를 공급하였으며, 유입농도(Inlet)와 충전깊이 13 cm에 위치한 시료채취구 (1)로부터 농도를 측정된 결과를 Fig. 27에 나타내었다. 시료채취구 (1)에서 3일 후에 농도가 검출되었으며, 16일 경과 후 유입농도와 같아졌다. 흡착이 포화된 기간까지의 흡착된 H₂S 양으로부터 계산된 흡착능은 약 0.1 g-H₂S/g-media로 나타났다. SV 62 /hr와 H₂S 유입농도 약 40 ppm의 조건에서 20일 간 세라믹담체의 흡착실험을 수행한 박상진과 김대승(1999)의 연구결과에 의하면 평균 제거효율은 13~20 %였으며, 흡착능은 1.7×10⁻⁵ g-H₂S/g-media로 아주 낮게 나타났다. 조기철 등(1999)의 첨착활성탄을 이용한 연구결과에서는 흡착능이 약 0.22 g-H₂S/g-media로 본 연구 결과에 비해 약 2배 이상 높게 나타났다.

실제로 바이오필터는 세척수 등으로 인하여 수분이 과포화된 상태로 운전됨으로써 장기적인 담체 자체의 흡착 효과는 크게 기대할 수가 없다. 그러나 활성탄의 이와 같은 흡착능은 바이오필터에 접종된 미생물이 유입가스에 대해 순응하는 초기 운전기간 동안 미흡한 생물학적 제거능을 담체 자체의 흡착으로 인한 전체 제거효율의 상승 효과를 기대할 수가 있다.

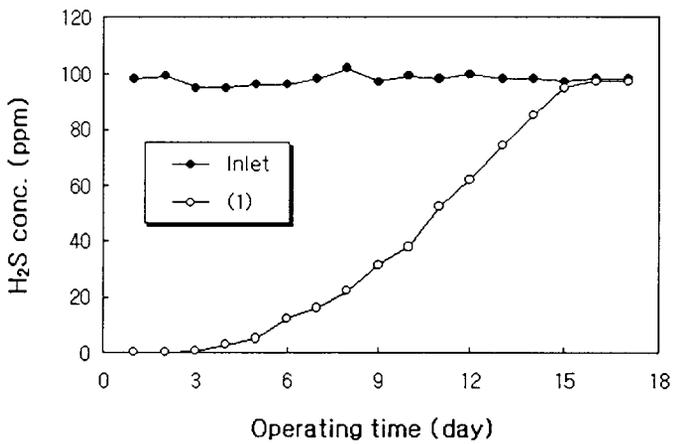


Figure 27. Removal patterns of H₂S by adsorption column packed with activated carbon (EBCT 15 sec, inlet concentration 100 ppm).

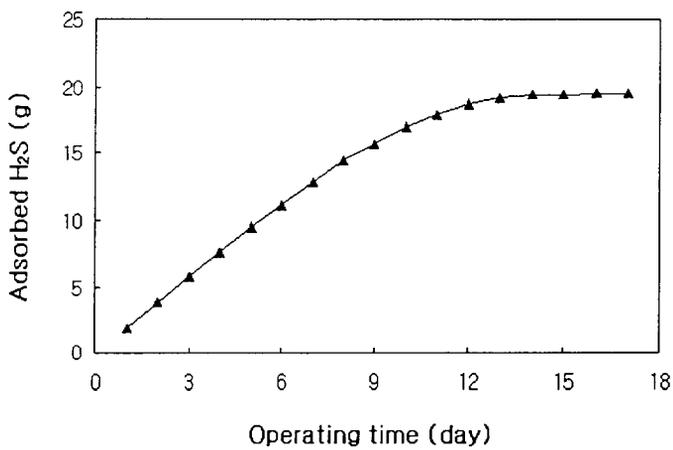


Figure 28. Removal of H₂S by physico-chemical adsorption.

나. 활성탄 충전층에서 습식세정에 의한 H₂S 제거

물에 의한 습식세정(수세법)은 수용성의 악취성분을 물로 용해, 흡수시키는 방식이다. 수세에 의해 가스냉각이나 집진효과를 기대할 수 있는 경우도 있고, 탈취 전처리 장치로써 이용되는 경우도 많다. 수세법에서는 악취의 물에 대한 용해성이 중요한 변수이다(환경부, 1999). 황화수소와 암모니아와 같은 무기성 악취는 비교적 물에 대한 용해도가 높은 반면 BTX와 같은 유기용제의 경우 물에 대한 용해도는 매우 낮다.

바이오필터에는 수분공급, 세척, 중화 등의 목적으로 여러 형태의 수분이 공급되며, 이러한 수분에 악취성분이 용해되는 것이 생물학적탈취의 첫 번째 단계이다. 용해된 악취성분이 세포내 흡수과정을 거쳐 최종적으로 미생물에 의해 분해·제거된다(유영석, 1998).

이와 같이 악취성분의 수분에 의한 제거는 중요한 의미를 가지며, 황화수소에 대한 세정에 의한 제거 특성에 대해 살펴보고자 Fig. 4(b)에 나타난 실험장치에 멸균된 활성탄을 충전하고 1L의 수돗물을 세정수로써 바이오필터와 동일한 조건인 15 mL/min의 유량으로 반응기 상부로부터 공급하여 실험하였다. 순환 사용한 세정수는 매일 교체하였다. H₂S 유입농도 100 ppm, 유입유량 4.4 L/min(EBCT 15 sec, SV 240 /hr)의 조건으로 운전하였으며, 실험 결과는 Fig. 29에 유입, 유출농도 및 제거효율로써 나타내었다. 초기에 유출농도가 약 40 ppm으로 유지되는 것은 흡착 및 세정 두 가지가 동시에 작용하였으며, 5일 이후 약 60 ppm으로 유지되는 것은 수분에 의한 흡착능의 저하로 인한 세정작용만으로 제거되는 것으로 사료된다. 그러나 약 10일 후에는 유출농도가 다시 감소하여 약 20일 이후에는 100 % 제거되는 결과를 보였는데 이는 유입되는 공기와 공급되는 수돗물을 별관하지 않고 공급하였기 때문에 외부로부터 미생물 오염으로 인한 생물학적 분해가 진행된 것으로 사료된다. 드레인수의 분석결과를 나타낸 Fig. 30에서 10일부터 드레인수 내의 황산이온의 양이 증가하고 pH가 감소하는 결과로써 미생물의 오염과 생물학적 분해가 일어났음을 설명할 수 있을 것이다.

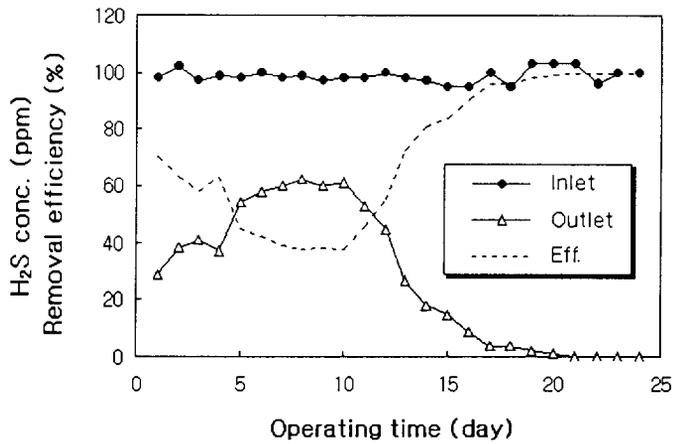


Figure 29. Removal patterns of H₂S by wet scrubber packed with activated carbon (EBCT 15 sec, inlet concentration 100 ppm).

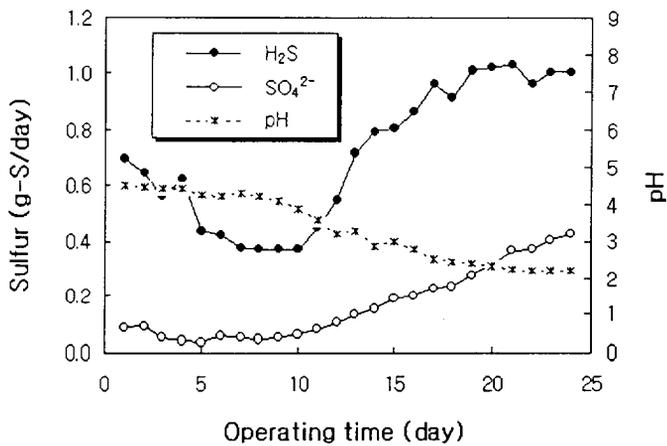


Figure 30. Variation of pH and sulfur of drainage.

4.3.2. 유입농도 및 유량 변화에 따른 H₂S 제거

활성탄의 큰 비표면적, 낮은 비중, 높은 함수율 및 내구성과 같은 뛰어난 물리·화학적 특성으로 인하여 수처리 뿐만 아니라 여러 분야에서 사용되고 있으며, 또한 바이오필터의 충전담체로서도 효과적이다. 따라서 이러한 활성탄을 충전담체로 하는 바이오필터에 의한 황화수소 제거특성을 살펴보고자 Fig. 4(b)의 실험장치를 이용하여 실험하였다.

입경 5~7 mm인 입상 활성탄에 농축된 *Bacillus* sludge를 혼합하여 각 반응기에 39 cm의 높이로 충전하였으며, 충전깊이와 공극율은 각각 1.1 L와 42 %였다. 초기에 황화수소 유입농도 100 ppm, 유입유량 2.2 L/min(EBCT 30 sec, SV 120 /hr)와 4.4 L/min(EBCT 15 sec, SV 240 /hr)의 조건에서 각각 운전하였다. 이후 동일한 유입유량의 조건에서 유입농도를 300, 600, 900, 1200 ppm까지 단계적으로 증가시키면서 운전하였다. 또한 유입유량 6.6 L/min(EBCT 10 sec, SV 360 /hr)와 13.2 L/min(EBCT 5 sec, SV 720 /hr)의 조건에서 황화수소 유입농도를 85, 150, 300, 450, 600 ppm으로 변화시켜가면서 연속실험을 수행하였다.

각 조건에서 연속 실험한 결과 중에서 EBCT 15 sec인 경우에 농도변화 및 드레인수의 분석결과를 Fig. 31과 32에 각각 나타내었다. 반응기의 중간에 충전깊이 13 cm와 26 cm에 두 개의 시료채취구가 있으며, Fig. 31에서의 (1)과 (2)는 각각 첫 번째와 두 번째 시료채취구에서 분석한 결과를 의미한다. 그림에서 보는 바와 같이 초기에 황화수소 유입농도 100 ppm의 경우 이틀만에 완전 제거됨으로써 유출가스 내에 황화수소는 검출되지 않았다. 이후 유입농도 600 ppm까지는 100 %의 제거효율을 유지하였으며, 900 ppm 이상의 유입농도에 대해서는 제거효율이 점차 감소하는 결과를 보였다. *Thiobacillus thioparus* CH11 biofilter를 이용한 Chung *et al.*(1996)의 연구결과에 의하면 EBCT 28 sec와 황화수소 유입농도 60 ppm인 경우 약 7일간의 순응기간이 필요한 것으로 보고하고 있다. 본 연구 결과에서 순응기간이 짧은 것은 초기에 활성탄의 흡착과 더불어 미생물의 빠른 순응에 의한 결과이며, 이는 현장 적용에 있어서 유리하게 작용할 것으로 사료된다.

Fig. 32에 나타난 바와 같이 드레인수의 분석결과에서 기상으로부터 제거된 황화수소의 양에 대해 황산이온의 생성량이 낮게 나타났다. 이는 순응된 미생물의 번식속도보다 유입부하율의 단계적인 증가속도가 더 빠르게 실험이 진행됨으로써 황산이온으로의 완전 산화율이 낮에 유지되었기 때문인 것으로 사료된다. 반면 최대제거용량에

도달한 20일 이후에는 생성된 황산이온의 양이 약 95 %까지 증가하였다. pH의 경우 운전 초기에 2정도였으나, 점차적으로 감소하여 최종적으로 약 1.1까지 감소하였다. 또한 EBCT 5 sec로 운전한 경우에는 pH가 1이하로 떨어졌으나, 미생물의 저해작용 없이 안정된 제거효율을 유지하였다.

EBCT 30, 15, 10, 5 sec인 조건에서 여러 가지 농도 변화 실험한 결과를 Fig. 33과 34에 유입부하량에 대한 제거효율과 제거용량으로 각각 나타내었다. EBCT에 관계없이 유입부하량 $200 \text{ g-H}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{hr}$ ($8.27 \text{ g-H}_2\text{S/kg-media} \cdot \text{day}$) 이하인 조건에서 모두 100 %의 제거효율을 보였으며, 유입부하량 $300 \text{ g-H}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{hr}$ 과 $400 \text{ g-H}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{hr}$ 인 경우에 각각 80 %와 60 % 정도의 제거효율이 나타내었다. 최대 유입부하량인 $473 \text{ g-H}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{hr}$ ($19.57 \text{ g-H}_2\text{S/kg-media} \cdot \text{day}$)에서는 49 % 까지 제거효율이 감소하는 결과를 보였다. Fig. 34에 나타난 것과 같이 유입부하량 $240 \text{ g-H}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{hr}$ 까지 제거용량이 직선적으로 증가하다가 그 이상의 유입부하량에 대해서는 제거용량이 일정하게 분포하는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 최대제거용량은 $258 \text{ g-H}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{hr}$ ($10.67 \text{ g-H}_2\text{S/kg-media} \cdot \text{day}$)로 산정되었으며, 이러한 결과는 기존의 다른 연구 결과에서 $1 \text{ g-H}_2\text{S/kg-media} \cdot \text{day}$ 이하의 제거용량을 갖는 것과 비교할 때 상당히 높은 값임을 알 수 있다. EBCT 15 sec와 10 sec에서는 유입농도 증가에 대해 제거용량이 $280 \text{ g-H}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{hr}$ 정도까지 증가하였으나 다시 감소하는 결과를 보였는데 이는 황화수소의 미생물에 대한 저해작용보다 충전된 황성탄의 입경이 작고 판형이므로 미생물의 증식과 압밀에 의한 압력손실의 증가로 충공극율이 감소하는 등의 운전상의 문제로 인하여 제거효율과 함께 제거용량이 감소한 것이며, 따라서 압력손실의 주기적 측정으로 이를 적절히 조절하고 운전상의 문제점들을 보완한다면 보다 높은 제거용량을 유지할 수 있을 것으로 사료된다.

이러한 현상은 현장에서든 문제가 될 수 있으므로 적절한 nutrient 공급으로 미생물의 과다 성장을 막고 수분이 과도하게 공급되어 공극을 폐쇄하는 것을 방지하여야 하며, 충전담체의 적절한 선택으로 항상 일정한 공극을 유지할 수 있어야만 안정된 제거효율을 얻을 수 있을 것이다. EBCT 10 sec에서 실험을 진행한 후 공극이 폐쇄되고 압력손실이 급증하여 담체를 세척한 후 재충전하여 추가 실험을 진행한 경우 제거용량이 약 $300 \text{ g-H}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{hr}$ 까지 향상되는 결과를 얻을 수 있었다.

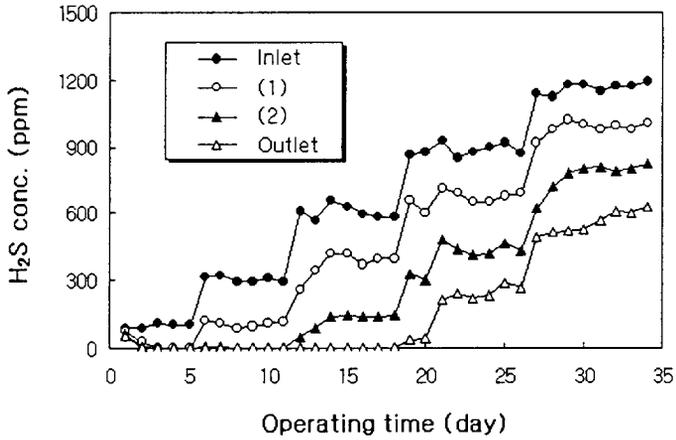


Figure 31. Removal patterns of H₂S by biofilter packed with activated carbon at flow-rate of 4.4 L/min(EBCT 15 sec).

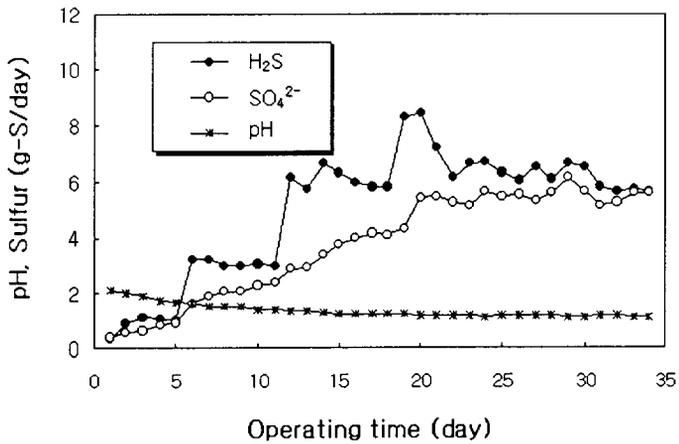


Figure 32. Variation of pH and sulfur under different inlet concentration at flow-rate of 4.4 L/min(EBCT 15 sec).

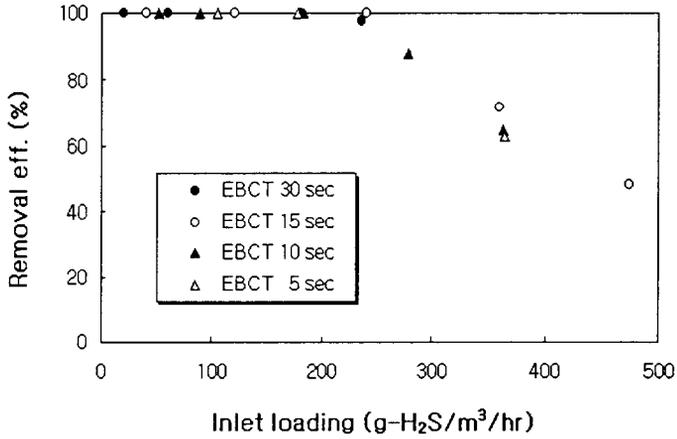


Figure 33. Removal efficiency of H₂S as a function of inlet loading under various EBCT.

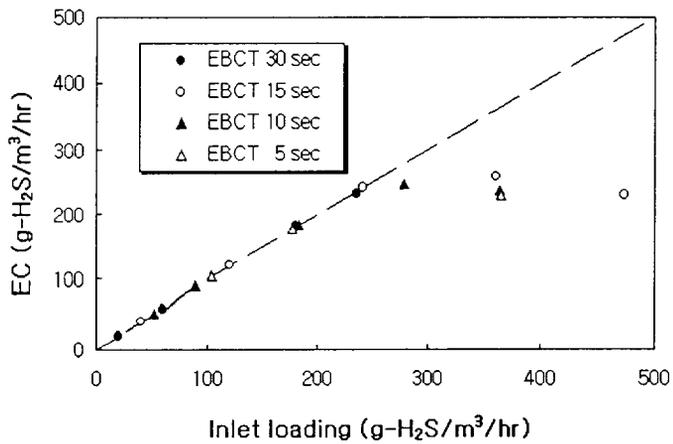


Figure 34. Relation between inlet loading and elimination capacity in the various EBCT.

4.3.3. 상향류와 하향류 방식의 비교

바이오필터는 여러 형태로 설계가 가능하지만 처리 대상 가스의 유입방식에 따라 상향류(Up-flow, Cocurrent)와 하향류(Down-flow, Countercurrent)로 구분할 수 있다. 현장에서는 이 두 가지 방식 중에서 현장 조건에 따라 선택적으로 설치를 하고 있으며, 2단으로 운전되는 바이오필터의 경우 상향류와 하향류를 연속적으로 운전할 수도 있다. 이러한 운전방식에 대한 비교 연구를 위해 Fig. 4(b)의 장치를 이용하여 유입유량 2.2 L/min(EBCT 30 sec, SV 120 /hr)과 6.6 L/min(EBCT 10 sec, SV 360 /hr)의 두 가지 유량조건에서 황화수소의 유입농도 변화와 함께 실험을 수행하였다.

Fig. 35에는 EBCT 10 sec인 경우에 유입농도 변화에 따른 제거효율의 변화를 비교하여 나타내었으며, Fig. 36에는 동일한 EBCT 조건에서 유입농도 300, 450, 600 ppm인 경우에 대한 충전층 깊이별 농도변화를 나타내었다. EBCT 30 sec인 경우에도 전체적으로 유사한 결과를 보였으며, Fig. 35에 나타난 것과 같이 제거효율이 100 % 이하로 감소하면서 두 가지 흐름방식에서 차이가 나타났다. 유입농도 600 ppm인 경우에 상향류와 하향류 방식의 제거효율은 각각 75 %와 65 %로써 10 % 정도 상향류가 높게 나타났다. 또한 제거용량면에서도 하향류 방식의 경우 제거용량이 증가하다가 다시 감소하면서 유입농도 600 ppm의 조건에서 약 $237 \text{ g-H}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{hr}$ 로 산정된 반면 상향류 방식의 경우 제거용량의 감소 없이 지속적으로 증가하였으며, 600 ppm의 조건에서 약 $273 \text{ g-H}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{hr}$ 로 산정되었다. Fig. 36에 나타난 바와 같이 충전깊이가 13 cm와 26 cm인 지점에서의 농도 분석결과 상향류 방식이 하향류 방식에 비해 70~100 ppm 정도 낮게 나타났다. 반면 유출농도는 30~60 ppm으로 차이가 다소 줄어드는 경향을 보였다.

이러한 결과들은 상향류 방식의 경우 공기의 흐름이 원활하고 유입부에서 양호한 조건이 유지되기 때문이며, 반면 하향류의 경우에는 공기의 흐름과 담체 자체의 하중으로 인하여 충전층이 압밀되고 과다 번식한 미생물에 의해 공극이 줄어들어 현상으로 인하여 제거능이 감소하는 것으로 사료된다. 압력손실의 경우 상향류 방식이 하향류 방식에 비해 절반 정도로 낮게 유지되는 것도 좋은 이유가 될 것이다. 하지만 상향류 방식의 경우 살수량이 많고 짧은 EBCT 즉 충전층 내의 공기 유속이 빠르게 되면 하향의 수분 흐름과 상향의 공기 흐름이 교차되면서 압력손실이 급격히 증가하고 세정수나 nutrient 용액의 하향 흐름이 완전 방해되어 정상적인 운전이 불가능하게 되는 현상을 초래한다.

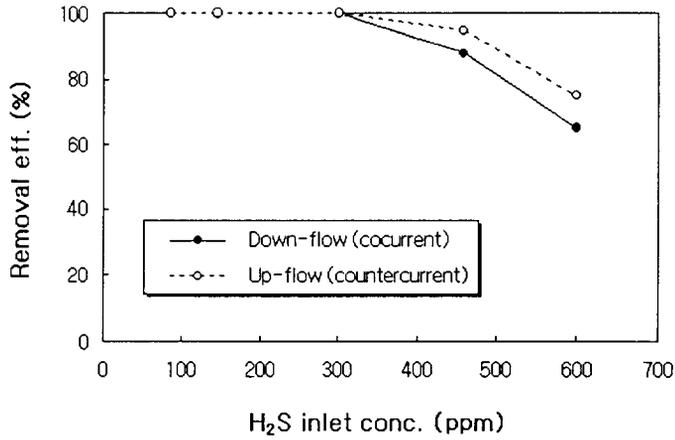


Figure 35. Variation of H₂S removal efficiency as a function of inlet concentration under different flow type (EBCT 10 sec).

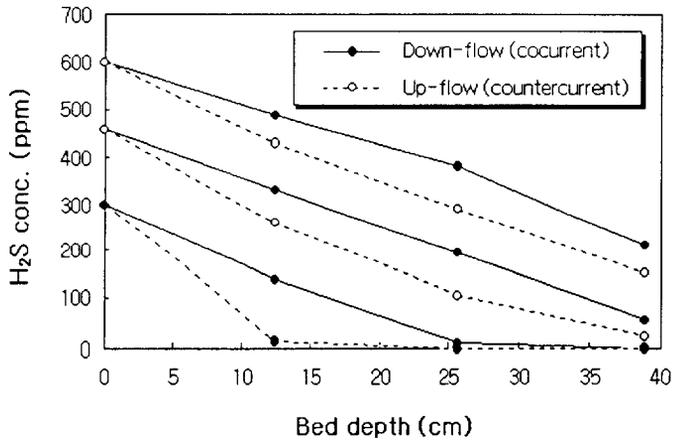


Figure 36. Variation of H₂S concentration as a function of bed depth under different flow type (EBCT 10 sec).

5. 결 론

화산석과 활성탄을 충전담체로 하고 *Bacillus* sp.를 탈취균주로 채택한 바이오필터의 생물학적 탈취실험을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 화산석 충전 바이오필터의 경우 EBCT 30 sec의 조건에서 유입농도 1100 ppm까지는 99.9 % 이상의 제거효율을 나타내었으며, 1300 ppm과 1500 ppm에서 각각 93 %와 85 %의 제거효율 얻었다. 유입농도 250 ppm의 경우 EBCT 60~11 sec에서는 유출가스 내에 황화수소는 검출되지 않았으며, EBCT 8 sec와 5.5 sec에서는 각각 98 %와 90 %의 제거효율을 나타내었다. 황화수소에 대한 최대 제거용량은 $254 \text{ g-H}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{hr}$ ($7.6 \text{ g-H}_2\text{S/kg-media} \cdot \text{day}$)로 높게 산정되었다.
- 2) 황화수소 제거용 바이오필터에 암모니아와 톨루엔을 각각 동시에 유입한 경우 암모니아는 200 ppm, 톨루엔은 50 ppm에서 황화수소 제거에 저해작용을 나타내었다. 암모니아는 황산이온과 중화반응에 의해 제거되었으며, 톨루엔의 탄소원으로써의 이용은 관찰되지 않았다.
- 3) 독립영양 조건으로 운전할 경우 혼합영양의 경우보다 제거능이 약 25 % 감소하였다. 또한 yeast extract의 주입농도가 증가하면 제거효율은 회복되었으며, yeast extract 400 mg/L인 경우 제거효율이 100 %로 회복되었다.
- 4) 충전층 내의 압력손실이 높게 유지되는 경우 살수량의 증가에 대해 공극 폐쇄로 인하여 제거효율이 감소하고 압력손실이 증가하였다. 또한 간헐적으로 살수하는 경우 살수 중에 제거효율 감소와 압력손실 증가가 관찰되었다.
- 5) 활성탄 충전층에서의 H_2S 에 대한 흡착능은 $0.1 \text{ g-H}_2\text{S/g-media}$ 로 산정되었으며, EBCT 15 sec와 유입농도 100 ppm의 조건에서 습식세정에 의한 H_2S 제거 실험 결과 초기에는 흡착과 세정이 동시에 진행되었고 세정에 의한 효율은 약 40 %정도로 나타났다.
- 6) 활성탄 충전 바이오필터의 경우 유입농도 및 유량변화 실험을 한 결과 유

입부하량 $200 \text{ g-H}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{hr}$ 이하인 경우 100 %의 제거효율을 보였으며, 유입부하량 $300 \text{ g-H}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{hr}$ 와 $400 \text{ g-H}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{hr}$ 인 조건에서 각각 80 %와 60 %로 제거효율이 감소하였다. 최대제거용량은 $258 \text{ g-H}_2\text{S/m}^3 \cdot \text{hr}$ ($10.67 \text{ g-H}_2\text{S/kg-media} \cdot \text{day}$)으로 산정되었다.

7) 상향류와 하향류 방식의 비교 결과 상향류의 제거효율 및 제거용량이 10 % 정도 높게 나타났으며, 이는 유입부에서의 양호한 조건이 유지되고 원활한 공기 흐름과 충전층의 공극 유지에 있어서 상향류가 유리하기 때문인 것으로 사료된다.

8) 화산석과 활성탄을 충전한 바이오필터 모두에서 드레인수의 분석 결과 충분한 미생물이 존재하고 활성이 유지되는 경우 기상의 제거된 황화수소는 약 90 % 이상 황산이온으로 산화되어 드레인수로 배출되는 것으로 관찰되었다. 또한 pH가 2이하로 유지되면서도 미생물에 대한 저해작용 없이 안정된 제거효율을 유지하였다.

이상의 결과로 미루어 볼 때 화산석과 활성탄을 담체로 하고 *Bacillus* sp.를 탈취균주로 하는 바이오필터는 농도 및 유량 변화에 대해 제거효율 및 제거용량이 양호하였으며, 특히 pH 저하에 따른 미생물의 저해효과가 나타나지 않아 운전방법이 간소화 될 수 있는 장점을 가짐으로써 효과적인 생물탈취 시스템으로 적용 가능할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- Ahn, K. I., "A Comparative Study on Malodor Regulatory Standards and Control Methods," *J. of IHS*, 25, 141~149(1996).
- Busman, C. J. N., Geraats, B. G., Ijspeert, P. and Lettinga, G., "Optimization of sulphur production in a biotechnological sulphide-removing reactor," *Biotechnol. Bioeng.*, 35, 50~56(1990).
- Degorce-Dumas, J. R., Kowal, S. and Cloirec, P. L., "Microbial oxidation of hydrogen sulfide in a biofilter," *Can. J. Microbiol.*, 43, 264~271(1997).
- Deviny, J. S., Deshusses M. A. and Webster, T. S., *Biofiltration for air pollution control*, LEWIS PUBLISHERS, CRC Press LLC, (1999)
- Duffee, R. A., "Appraisal of odor-measurement techniques," *J. of the air pollution control association*, 18, 472~474(1968).
- Lee, E. Y., Cho, K. S. and Ryu, H. W., "Characterization of sulfur oxidation by an autotrophic sulfur oxidater, *Thiobacillus* sp. ASWW-2," *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, 5, 48~52(2000).
- Frusawa, N., Togashi, I., Hirai, M., Shoda, M. and Kubota, H, "Removal of hydrogen sulfide by a biofilter with fibrous peat," *J. of Ferment. Technol.* 62(6), 589~594(1984).
- Fujii Masahiro *et al.*, "고로수세슬래그를 이용한 고효율 생물탈취기술," *첨담환경기술* 30~36(1998).
- John H. S. and Spyros N. P., "Atmospheric chemistry and physics," 341(1998).
- Lauren O. B., "Odor modification concepts and applications," 12th Annual Purdue Air Quality Conference, (1973).
- Leson G. and A. M. Winer, "Biofiltration : An innovative air pollution control technology for VOC emissions," *J. of The Air & waste Manage. Assoc.*, 41, 1045~1053(1991).
- Murthy B. N., "Odor control by wet scrubbing selection of aqueous reagents," Annual meeting Air Pollution Control Association 73~273(1973).

- Nobuyuki Furusawa, Iwao Togashi, Mitsuyo Hirai, Makato Shoda and Hiroshi Kubota, "Removal of hydrogen Sulfide by a biofilter with fibrous peat," *J. Ferment Technol.*, 62, 589~594(1984).
- Sang-Jin Park, Kyeong-Suk Cho, Mitsuyo Hirai, Makato Shoda, "Removal of Malodorous gases, from a night Soil treatment plant by a pilot-scale peat biofilter inoculated with *Thiobacillus thioparus* DW44," (1993).
- Todd S. Webster, Joseph S. Devinny, Biofiltration, by John Wiley and Sons, Inc., 653~664(1998).
- Van Lith C., G. Leson and R. Michelsen, "Evaluating design options for biofilters," *J. of The Air & waste Manage. Assoc.*, 47, 37~38(1997).
- Wada, A., Shoda, M., Kubota, H. and Kobayashi, T., "Characteristics of H₂S oxidizing bacteria inhibiting a peat biofilter," *J. Ferment. Technol.*, 64(2), 161~167(1986).
- Warren J. Swanson and Raymond C. Loehr, "BIOFILTRATION: Fundamentals, Design and Operations principles, and Applications," *J. of Envir. eng.*, 123, 538~546(1997).
- Yang Y. and E. R. Allen, "Biofiltration control of hydrogen sulfide. 1. design and operation parameters," *J. of The Air & waste Manage. Assoc.*, 44, 863~868(1994).
- Ying-Chien Chung, Chihpin Huang, Chin-Fung Li, "Removal characteristics of H₂S by thiobacillus novellus CH3 biofilter in autotrophic and mixotrophic environments," *J. Environ. Sci. Health* A32(5), 1435~1450(1997).
- Ying-Chien Chung, Chihpin Huang, Ching-Ping Tseng, "Operation optimization of thiobacillus thioparus CH11 biofilter for hydrogen sulfide removal," *J. of Biotechnology*, 52, 31~38(1996).
- Ying-Chien Chung, Chihpin Huang, Jill Ruhsing Pan, and Ching-Ping Tseng, "Comparison of autotrophic and mixotrophic biofilters for H₂S removal," *J. of Environmental Engineering*, 124(4), 362~367(1998).
- 김창원, 윤태일, 김성기, 류충호, 환경미생물학, 동화기술, 184~187(1998)
- 김환기, 박찬수, "montmorillonites, 왕겨 및 농축 활성 슬러지를 충전한 토양상에서

- 의 H₂S, CH₃SH의 제거,” 대한환경공학회지, 22, 43~52(2000).
- 남궁완, 박준석, 석철영, 이철효, “생물탈취상 재료로서의 매립지복토와 퇴비가 매립지가스내 황화수소 제거효율에 미치는 영향,” 한국폐기물학회지, 15(6), 583~591(1998).
- 남궁완, 박준석, 이노섭, “바이오필터 기술의 원리와 적용에 관한 고찰,” 폐기물자원화, 8, 60~68(2000).
- 대기환경보전법, 제2조(정의) 제7호 “악취”
- 박광진, 염종성, “미생물담체 및 간헐식 순환용액을 이용한 악취 및 VOCs 제거장치 (BIO-CAP),” 첨단환경기술, 102~109(1999).
- 박상진, “메틸메르캡탄에 대한 무기세라믹 충전재들의 탈취능평가,” 대한환경공학회지, 21, 959~967(1999).
- 박상진, “악취 및 VOCs 제거를 위한 G-7 Biofilter의 개발 및 실용화 사례,” 첨단환경기술, 10~23(2001).
- 박상진, “활성탄 섬유와 Peat 바이오필터를 이용한 암모니아 및 황화합물 악취제거에 관한 연구,” 고려대학교 박사학위 논문, (1993).
- 박상진, 김대승, “악취공해저감을 위한 생물학적 유허계 혼합취기물질 제거기술개발,” G-7연구개발성과 세미나 발표집, 112~125(1999).
- 박상진, 김대승, “황화수소 악취에 대한 세라믹 미생물담체의 탈취능 평가에 관한 연구,” 한국폐기물학회지, 16(1), 36~45(1999).
- 박상진, 조경숙, “황산화균주가 부착된 다공성세라믹 Biofilter를 이용한 H₂S 제거,” 대한환경공학회지, 15, 649~655(1999).
- 부산광역시, 환경백서, 83(1995).
- 빈정인, 이병현, 김중균, 권성현, 감상규, 이민규, “황화수소 제거를 위한 Biofilter에 관한 연구,” 한국환경과학회지, 10(4), 287~292(2001).
- 송복주, 생물막공정을 이용한 황화수소 제거 특성에 관한 연구, 부경대학교 석사학위 논문, 2000
- 안광일, “국내외의 악취규제현황 및 제거대책에 관한 비교고찰,” 인문사회과학연구소 논문집, 25, 141~149(1996).
- 양성봉, 악취관리방안에 관한 연구, 환경부, 5(1998).

- 염혜경, Bacillus sp.을 이용한 하수처리에 있어서 질소제거의 특성, 부경대학교 석사 학위논문, 4~5(2001)
- 유영석, “생물학적 악취처리시스템의 설계 및 운전,” 건설기술정보, 176, 16~19(1998).
- 유철진, “휘발성 유기화합물(VOC) 처리기술,” 첨단환경기술, 78~84(1998)
- 이동훈, 이명섭, 정경진, 환경공학개론, 동화기술, 58~63(1995).
- 이민규, 빈정인, 이병헌, 김중균, 최혁, 권성현, “화산석을 담체로 한 Biofilter에서 황화수소 제거 특성,” HWAHAK KONGHAK, 39(3), 379~384(2001).
- 이석조, “악취 관리현황 및 향후 대책,” 첨단환경기술, 5~9(2001).
- 이은영, 황 산화세균과 암모니아 산화세균의 분리와 황화계 및 암모니아 악취 제거의 특성, 이화여자대학교 박사학위논문, 1999
- 이주상, 임백규, “악취처리장치 기술개발(1),” 첨단환경기술, 112~118(2001).
- 이혜경, 백승훈, “바이오필터의 기본이론 및 이용전망,” 첨단환경기술, 68~73(1999).
- 정연규, 안준성, “미생물 활성토탄을 이용한 암모니아 제거에 관한 연구,” 대한토목학회논문집, 14(3), 655~668 (1994).
- 정윤진, “퇴비 및 페타이어 Granule을 이용한 악취제거,” 대한상하수도학회지, 13, 43~50(1999).
- 정재춘, 정영륜, 환경미생물학, 동화기술, 234~245(1994).
- 조기철, 임주원, 조상원, 송주석, 오광중, “Na₂CO₃ 침착활성탄을 이용한 H₂S 제거에 관한 연구(I) - 침착활성탄에 대한 H₂S의 등온흡착평형 해석, 대한환경공학회지, 21(10), 2003~2011(1999).
- 차진명, 박열, 이인화, “페탄광수에서 분리한 황화수소 분해세균 *Thiobacillus* sp. IW의 성장조건,” 한국생물공학회지, 9, 287~293(1994).
- 홍성도, 명성운, 최호석, 김인호, 이현재, 구분탁, “기상 톨루엔의 생물학적 여과에 관한 실험적 연구,” 한국생물공학회지, 15, 469~473(2000).
- 한화진, “국내 VOCs 관리의 최근 동향 및 전망,” 첨단환경기술, 50~55(2000)
- 환경부, 악취배출시설 관리업무편람, (1999).
- 환경부, 휘발성 유기화합물질 방지시설 설계지침, (2000).