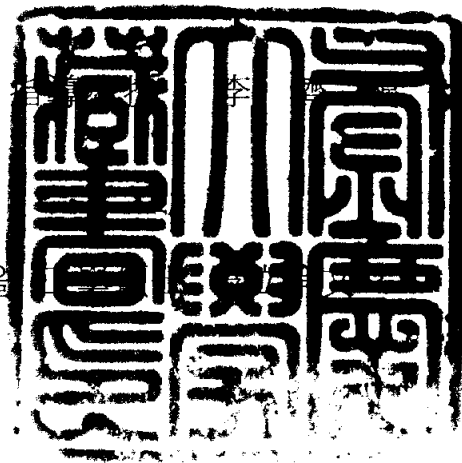


工學碩士 學位論文

제올라이트를 함유한 PE 매디아를 충전한
Biotrickling Filter에서 기체상 톨루엔의
제거 특성



이 論文을

提出함

2004年 2月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

李 忠 植

李忠植의 工學碩士 學位論文을 認准함

2004年 2月 日

主	審	工學博士	呂	碩	竣
委	員	工學博士	金	一	奎
委	員	工學博士	李	濟	根



<제 목 차 례>

제 목 차 례	i
표 차 례	iii
그림 차례	iv
Abstract	vii
1. 서 론	1
2. 문헌 연구	3
2.1 VOCs 처리기술	3
2.1.1 VOCs 처리기술의 종류	3
2.1.2. VOCs 처리기술별 비교	5
2.2 생물학적 VOCs 처리기술	9
2.2.1 생물학적 처리원리	9
2.2.2 생물학적 처리공정 종류	12
2.2.3 생물학적 처리기술의 운전요소	17
3. 실험장치 및 방법	26
3.1 실험장치	26
3.2 실험방법	28
3.2.1. 대상물질선정	28
3.2.2 실험방법	28

4. 결과 및 고찰	34
4.1 메디아의 특성	34
4.2. 조업조건 변화에 따른 톨루엔 제거특성	39
4.2.1 유입농도 변화에 따른 제거 특성	39
4.2.2 체류시간 변화에 대한 제거특성	44
4.2.3 액체 순환량의 변화에 따른 제거특성	49
4.3 조업조건변화에 따른 압력강하	55
4.3.1 유입농도 및 체류시간 변화	55
4.3.2 액체 순환량의 변화	60
5. 결 론	62
참고문헌	64

<표 차례>

Table 1 Comparison of waste gas control technologies	6
Table 2 Biodegradability of Various Contaminants in a Biofilter	11
Table 3. Summary of important properties of common media materials ..	19
Table 4 General characteristics of toluene	30
Table 5 Composition of nutrient solution	33
Table 6 Analytical condition of gas chromatography	33
Table 7 Physical characteristics of zeolite-contained PE media	36
Table 8 Physical characteristics of seven filter-bed materials	36

<그림 차례>

Fig. 1 Applicability of various air pollution control technologies based on air flow rates and concentrations to be treated.	7
Fig. 2 Comparison of relative costs of several waste gas purification technologies: gas flow 40,000 m ³ /hr. A) thermal incineration (incl. heat recovery); B) catalytic incineration (incl. heat recovery); C) activated carbon adsorption (no regeneration); D) activated carbon adsorption (incl. regeneration); E) adsorption with thermal carbon incineration; F) adsorption in water; G) chemical oxidation; H) bioscrubber; I) compost biofilter.	8
Fig. 3 Schematic diagram for waste gas treatment in biofiltration.	10
Fig. 4 Schematic diagrams of above-ground closed biofilter.	13
Fig. 5 Schematic diagrams of below-ground open biofilter.	14
Fig. 6 Schematic diagram of biological trickling filter.	15
Fig. 7 Schematic diagram of bioscrubber	16
Fig. 8 Comparison of biofilter operating regimes.	23
Fig. 9 Schematic diagram of biotrickling filter.	27
Fig. 10 Toluene biodegradation pathways.	31
Fig. 11 Toluene biodegradation pathways (type B).	32
Fig. 12 SEM image and EDX analysis results of zeolite-contained PE media.	37
Fig. 13 SEM image of the biofilm formed after 30 days of biotrickling filter operation.	38
Fig. 14 Removal efficiency of toluene as a function of inlet concentration with EBRT of 1min.	40
Fig. 15 The elimination capacities of toluene as a function of inlet loading rate with EBRT of 1min.	41

Fig. 16 Effect of inlet loading rate on the toluene elimination capacity with EBRT of 1min.	41
Fig. 17 Variation of toluene removal as a function of bed height under each inlet concentration gas stream with EBRT of 1min.	43
Fig. 18 Variation of toluene concentrations as a function of bed height with changing inlet concentration with EBRT of 1min.	43
Fig. 19 Effect of empty bed residence time on the toluene removal efficiency.	45
Fig. 20 Relation between inlet loading rate and elimination capacity in the various EBRT with concentration of 200ppmv.	47
Fig. 21 Relation between inlet loading rate and elimination capacity in the various EBRT with concentration of 400ppmv.	47
Fig. 22 Variation of toluene removal as a function of bed height under different EBRT with concentration of 200ppmv.	48
Fig. 23 Variation of toluene removal as a function of bed height under different EBRT with concentration of 400ppmv.	48
Fig. 24 Variations of toluene removal efficiency with liquid recirculation rate at EBRT 1min for different inlet concentration.	51
Fig. 25 Relation between inlet loading rate and elimination capacity in the various liquid recirculation rate with EBRT of 1min.	51
Fig. 26 Effect of liquid recirculation rate on removal efficiency at inlet concentration 200ppmv.	53
Fig. 27 Effect of liquid recirculation rate on removal efficiency at inlet concentration 400ppmv.	53
Fig. 28 Effect of inlet loading rate and liquid recirculation rate on the toluene elimination capacity at EBRT of 1.5min.	54
Fig. 29 Effect of inlet loading rate and liquid recirculation rate on the toluene elimination capacity at EBRT of 2min.	54
Fig. 30 Evolution of the removal efficiency and the pressure drop in the biotrickling filter vs. time.	57

Fig. 31 SEM images of biomass attached PE media before backwash(A) and biomass attached PE media after backwash(B) which taken from biotrickling filter.	58
Fig. 32 Variation of pressure drop as a function of inlet concentration under different EBRT.	59
Fig. 33 Effect of bed height and liquid recirculation rate on pressure drop at inlet concentration 200ppmv and EBRT 1min.	61
Fig. 34 Effect of bed height and liquid recirculation rate on pressure drop at inlet concentration 400ppmv and EBRT 1min.	61

Removal of Gaseous Toluene in a Biotrickling Filter with Zeolite contained PE media.

Chung-Sik Lee

*Department of Environmental Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

Volatile organic compounds(VOCs) cause various environmental problems such as ozone layer depletion and carcinogenesis. Biological treatment of contaminants in air streams offers an economic alternative to conventional technologies such as catalytic and thermal oxidation, wet scrubbing, ozonation, and activated carbon adsorption.

Especially, biofiltration has been paid considerable attention due to its advantages; 1) treating VOCs of low concentration in large quantities of air 2) no waste stream production 3) relatively low operation and capital costs. Biotrickling filter uses a well-specified inorganic packing material such as ceramic, metal, or plastic and involves a liquid phase, which trickles through the bed. This liquid phase provides additional nutrients to the biomass and allows for pH control, which is very essential for the removal of hydrogen sulfide and/or chlorinated compounds from air streams.

In general, the principal requirements of biotrickling filter media are; 1) a adequate bulk density, 2) a high specific area, 3) a minimal pressure drop across the bed, and 4) high microorganisms attached characteristics. In this study, zeolite-contained PE media which have the characteristics described above have been fabricated. An experiment for toluene removal from a gas stream is carried out using a bench scale biotrickling filter system to investigate the performance of this media. The experimental setup used in this study consisted of biotrickling filter, reservoir, and VOCs generator. The reactor was constructed from a $\varnothing 40\text{cm} \times \text{H}160\text{cm}$ stainless steel and packed

with zeolite contained PE media to a height of 60cm. The operational parameters investigated here were the empty bed residence time(EBRT), toluene loading rate, and liquid recirculation rate. Various tests have been conducted to evaluate the effect of toluene inlet concentration, EBRT and liquid recirculation rate on toluene removal efficiency, elimination capacity and pressure drop.

The results obtained from the experiment are as follows:

When inlet concentration of toluene increased from 200ppmv to 530ppmv, the removal efficiency was decreased from 98% to 80%, however, the elimination capacity increased from 50g/m³/hr to 107g/m³/hr as inlet loading increased from 55g/m³/hr to 130g/m³/hr. When EBRT changed from 1min to 2min, the removal efficiency increased from 96% to 98% at concentration of 200ppmv, whereas at inlet concentration of 300ppmv and 400ppmv the efficiencies increased from 91% and 85% to 95% and 92%, respectively. Further, the removal efficiency increased as the liquid recirculation rate increased until it reached at 3.72m³/m²-reactor/hr. When liquid recirculation rate changed from 1.43m³/m²-reactor/hr to 2.86m³/m²-reactor/hr, the removal efficiency increased from 75% to 95% at inlet concentration of 200ppmv.

Under the steady-state operation, the pressure drop has been maintained at very low values (<2mmH₂O) for 166 days. However, the pressure drop rapidly increased and the removal efficiency decreased when the microorganisms attached on the filter media were excessively grown. In these circumstances, the pressure drop and the removal efficiency were recovered to the steady state by backwashing.

1. 서 론

휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)은 대기 중에서 질소산화물과 공존시 태양광의 작용을 받아 광화학 반응을 일으켜 오존 및 PAN(Peroxyacetylnitrate) 등을 생성하고, 물질자체의 독성과 발암성에 의해 인간의 건강에 많은 영향을 초래하는 물질로서 이에 대한 관심이 증가하고 있다. 이러한 VOCs는 석유화학시설, 도료생산 및 도장산업, 저유시설, 용제생산공정, 부품세정공정 등에서 주로 배출되며, 매년 그 양이 증가하고 있는 추세여서 이미 선진국에서는 VOCs의 배출 억제를 위해 이에 대한 규제를 국가 정책으로 실시하고 있다(하 등, 2000).

지금까지 VOCs 처리를 위해 사용되고 있는 응축법, 흡착법, 연소법 등의 물리·화학적 처리방법의 경우 제거효율은 높지만 시설비 및 운전비가 많이 소모되며, 2차 오염물질 생성 및 운전상의 안전성 문제 해결이 요구되고, 특히 저농도 고유량 처리 시 비경제적인 단점이 있다(하 등, 2000). 이에 반해 생물학적 처리방법은 설치비 및 운전비가 저렴하고 미생물을 이용하여 VOCs를 분해 처리하기 때문에 2차 오염물질의 생성이 없으며 저농도, 고유량의 VOCs처리에 대해서도 다른 처리방법에 비해 경제적인 것으로 평가되고 있다(Leson and Winer, 1991).

VOCs를 생물학적으로 처리하는 방법에는 biofilter, biotrickling filter, bioscrubber가 있으며, 현재 biofilter가 폐수처리장, 음식물 가공공장, 매립가스 및 토양증기추출시 발생하는 VOCs의 처리에 널리 적용되고 있다(유, 1998; 남 등, 2000). 그러나 biofilter의 경우 장시간 운전 시 미생물에 의한 분해작용에 의해 압밀현상이 발생하게 되어 biofilter 내부에 압력강하를 증가시키며 반응기내의 수분조절의 어려움과 질소, 황, 염소계 화합물 처리 시 산성 중간체의 생성 및 축적되는 현상이 나타난다. 또한 bioscrubber의 경우 낮은 용해도를 가지는 VOCs의 처리 시 scrubbing 반응기와 bioreactor의 규모가 커지는 단점이 있다. 이에 반해 biotrickling filter는 미생물의 성장조건 조절이 쉽고 반응부산물의 축적을 막을 수 있으며 반응기 내부에 미생물들이 고농도로 자랄 수 있어 반응기 부피당 처리효율이 커지는 장점이 있다. 따라서 최근에는 biotrickling filter에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

Biotrickling filter 운전에 있어서 반응기 내 미생물의 과도한 증식은 압력강하

의 증가 및 제거효율의 감소를 가져온다. 이러한 문제점의 해결을 위해 biotrickling filter 운전 시 영양분 제어 및 간헐적인 배가스 주입, 원생동물의 이용, 역세에 의한 방법이 적용되고 있다. 그러나 영양분 제어 및 간헐적인 배가스 주입 방법은 미생물의 활성을 저하시키므로 반응기의 크기가 커지거나 추가적인 반응기를 필요로 하며, 원생동물을 이용하는 방법의 경우 원생동물의 적절한 유지가 어려운 문제점이 있다(Holubar *et al.*, 1995; Schönduvel *et al.*, 1996; Weber and Hartmans, 1996; Farmer *et al.*, 1995; Cox and Deshusses, 1999; Cox and Deshusses, 1997). 반면 역세에 의한 방법은 주기적인 역세로 안정적인 운전이 가능하며 다른 방법에 비해 빠른 시간내에 과도한 미생물의 제거가 가능하다(Sorial *et al.*, 1995; Smith *et al.*, 1996). 하지만 최적의 역세유량 및 효과적인 역세를 위해서는 매디아의 특성이 중요한데, 특히 역세 시 미생물의 과도한 탈리 현상이 발생할 경우 오히려 역세 후 제거효율이 저하되고 제거효율의 회복에 소요되는 시간이 길어지는 문제점이 발생할 수 있으므로 매디아의 특성은 중요한 설계요인으로 고려되어야 한다.

현재 biotrickling filter에 사용되고 있는 매디아로는 세라믹, 금속, 플라스틱 재료의 매디아가 있다. 그러나 세라믹이나 금속 재료의 매디아의 경우 bulk density가 커서 역세 시 많은 유량이 필요하고 플라스틱 재료의 매디아의 경우 플라스틱 자체의 소수성과 표면의 피막층에 의해 미생물의 부착에 시간이 많이 소요되며 역세 시 미생물이 과도하게 탈리되어 역세 후 처리효율의 저하와 제거효율 회복에 시간이 많이 소요된다. 그러므로 효과적인 VOCs 처리를 위해서는 미생물 부착 및 증식이 쉽고 역세 시 미생물의 과도한 탈리를 방지할 수 있으며 넓은 비표면적과 효과적인 구조적 특성을 가지는 매디아가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 미생물의 부착 및 증식을 향상시키고 넓은 비표면적과 구조적 우수성을 가진 매디아를 개발하기 위해 PE(polyethylene)에 제올라이트를 혼합하여 사출법에 의해 새로운 구조의 매디아를 제조하였으며, 본 연구과정에서 제조된 매디아가 biotrickling filter 시스템에 적용가능성이 있는지 여부를 평가해보고자 하였다. 이를 위해 본 연구에서 제조된 PE 매디아가 충전된 벤치규모의 biotrickling filter를 이용하여 가스상 톨루엔의 제거실험을 수행하면서 톨루엔 유입농도, 체류시간 및 액체 순환량 변화에 따른 biotrickling filter의 성능(톨루엔 제거효율 및 압력강하)에 대해 연구하고자 하였다.

2. 문헌 연구

2.1 VOCs 처리기술

2.1.1 VOCs 처리기술의 종류

현재 VOCs를 함유한 폐가스를 처리하는 기술에는 응축, 흡착, 소각 등과 같은 물리화학적 방법과 VOCs를 생분해하는 미생물을 이용한 생물학적 방법이 있다.

(가) 응 축

응축은 냉각조작에 의해 비응축성 가스로부터 VOCs를 분리해주는 공정으로 운전방법에는 일정한 압력에서 온도를 낮추는 방법과 일정한 온도에서 압력을 높여주는 방법이 있다. 응축기 형태로는 응축되어야 할 기체와 냉매가 직접 접촉 혼합하여 응축되는 형태로 분무탑형과 단탑형이 있고 열교환기와 같이 관내로 냉매를 통과시켜 관 외부를 지나는 가스를 응축시키는 형태가 있다. 사용되는 냉매로는 CFC나 Chilled water, 저온유체 등이 사용된다. 이 기술은 연속적인 냉각, 가압에 의한 오염물질 회수가 가능한 장점이 있으며, 유류저장탱크 및 이송터미널에서 발생하는 VOCs의 제거에 많이 사용된다. 회수율은 90~99%가 가능하나 일반적으로 다른 처리기술과 조합하여 사용되며 VOCs의 농도가 고농도인 경우에만 경제성이 있어 적용분야에 제한이 있는 문제점이 있다.

(나) 흡 착

흡착은 VOCs가 흡착제와 접촉해서 약한 분자간의 인력에 의해 결합하여 분리되는 공정이다. 일반적으로 활성탄이 가장 널리 사용되고 있으며 실리카겔, 제올라이트 등도 사용된다. 활성탄의 경우 넓은 비표면적과 낮은 압력강하 그리고 흡착된 VOCs를 비교적 쉽게 회수할 수 있어 가장 널리 사용되고 있으며, 제올라이트는 흡착된 용제간에 있을 수 있는 발열반응에 강하고 흡착력이 높아 저농도와 높은 유속에서도 성능이 우수한 특징을 가지고 있으나 흡착능력을 향상시키기 위해서는 친수성에서 소수성으로 변형시켜 주어야 하는 문제점이 있다. 흡착은 높은 제거효율로 인하여 많은 시설에서 사용되고 있으나 흡착제의 교체 및 교체된 흡착제의 최종처리로 인한 비용 증가의 문제점이 있다.

(다) 소 각

VOCs를 소각 처리하는 방법에는 크게 2가지가 있다. 한가지는 VOCs를 고온에서 연소시켜 제거하는 방법이고 다른 한가지는 촉매를 이용하여 열소각 보다는 낮은 온도에서 VOCs를 산화시켜 제거하는 방법이다. 열소각의 경우 보통 800~900℃의 고온에서 연소를 시키므로 연소온도의 유지를 위해서 천연가스나 경유 등과 같은 보조연료를 필요로 한다. 특히 저농도 VOCs를 처리하는 경우 높은 연소온도 유지를 위해 많은 양의 보조연료가 소모된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 연소 후 폐열을 대기로 방출하기 전에 열회수를 통하여 보조연료의 사용량을 줄이고 있는데, 열회수를 하는 방법으로는 열교환기를 사용하여 열을 회수하는 복열소각(Recuperative)방식과 세라믹 등의 축열제를 사용해서 열을 회수하는 축열소각(Regenerative)방식이 있다. 열소각의 경우 대부분의 VOCs를 높은 제거효율로 처리가 가능하나 높은 시설비 및 운영비, 2차 오염물질의 생성 및 안전성의 문제점이 남아 있다.

촉매소각의 경우 열소각 보다는 낮은 온도에서 Pt, Pb, Rh, CuO₂/MnO₂ 등의 촉매를 사용하여 VOCs를 제거한다. 보통 촉매소각의 경우 산화온도는 열소각보다 낮은 온도인 300~500℃ 이고 열소각에 비해 에너지 사용량이 적게 소요되는 장점을 가지며 설비의 소형화가 가능하다. 이러한 장점에 의해 전체 VOCs 제거기술의 약 25% 점유율을 차지하고 있다. 하지만 납, 비소, 황, 안티몬, 수은, 철산화물, 아연 및 먼지 등에 의해 촉매의 활성이 쉽게 저하되며 촉매 교환비용이 비싼 점 등의 문제점은 해결해야 할 과제로 남아있다.

(라) 생물학적 처리

VOCs를 생분해하는 미생물에 의해 VOCs를 제거하는 기술로 VOCs가 매디아 표면에 형성된 생물막(biofilm)사이를 통과하면서 생물막에 VOCs가 흡착/흡수되고 이것이 생물막 내부로 확산에 의해 미생물까지 전달된 후 미생물에 의해서 분해되어 최종산물로 CO₂ 및 H₂O의 방출과 함께 biomass가 생성된다. 일반적으로 사용되는 매디아는 미생물이 포함되어 있는 soil이나 compost 등의 유기성 매디아를 사용하고 있으나 최근에는 활성탄, 세라믹, 플라스틱 혹은 기타 다양한 물질들로 제작된 무기성 매디아가 개발되어 사용하고 있다.

생물학적 처리 기술은 설치비 및 운전비가 낮으며 특히 VOCs 배출이 저농도

고유량인 경우 타 방법에 비해 상대적으로 우수한 것으로 알려져 있다.

2.1.2. VOCs 처리기술별 비교

VOCs 처리기술중 모든 산업현장에서 가장 경제적이고 효과적으로 적용되는 기술은 없다. 즉 다양한 기술들 중에서 특정현장에 적용이 가능한가의 여부는 풍량 및 오염물질 농도, 오염물질 성분에 따라서 결정되어진다(임, 2000).

VOCs 처리기술에 대한 소요비용은 처리기술이 적용되는 현장이 각각 다르기 때문에 매우 다양할 수밖에 없다. 소각의 경우 고유량 고농도의 VOCs처리 및 농도의 변화와 다양한 성분에 대한 적응성이 좋은 장점이 있는 반면에 저농도의 VOCs에 대해서는 연소온도의 유지를 위해 많은 양의 보조연료가 필요하고 소각 후 2차 오염물질을 발생시키는 단점이 있다. 흡착의 경우 높은 제거효율과 낮은 시설비의 장점이 있으나 주기적인 활성탄 교체와 교체된 활성탄의 처분문제와 같이 운전비 증가의 단점이 있다. 반면 생물학적 방법은 낮은 설치비 및 운전비의 장점이 있지만 고농도 및 생물학적으로 분해가 어려운 물질에 대해서는 처리의 제한이 따른다. 일반적으로 biofilter가 가장 경제적으로 적용되는 현장은 풍량 1000~50,000m³/hr, 오염물질 농도 1g/m³ 이하이다(Kok, 1992).

Table 1과 Fig. 1, 2에서는 각 VOCs 처리장치의 장·단점 및 적용범위와 각 장치에 대한 상대적인 비용의 비교를 나타내었다.

Table 1 Comparison of waste gas control technologies(Lim, 2000)

Control technologies	Advantage	Disadvantage
Biofilter	- Low operating and capital costs - Effective removal of compounds - No further waste streams produced	- Large footprint requirement - Medium deterioration will occur - Less suitable for high concentrations - Moisture and pH difficult to control
Biological trickling filter	- Medium operating and capital costs - Effective removal of compounds - Treats acid-producing contaminants	- Clogging by biomass - More complex to construct and operate - Further waste streams produced
Bioscrubber	- Low capital costs - Effective removal of odors - No medium disposal required - Can handle high flow rates - Can operate with a moist gas stream - Ability to handle variable loads	- High operating costs - Need for complex chemical feed system - Does not remove all VOCs - Nozzle maintenance often required
Carbon adsorption	- Effective removal of compounds - Short retention time/small unit - Suitable for low/moderate loads - Consistent, reliable operation	- High operating costs - Moderate capital costs - Carbon life reduced by moist gas stream
Incineration	- Effective removal of compounds - System is simple - Small area required - Suitable for very high loads - Performance is uniform and reliable	- High operating and capital costs - High flow/low concentrations not cost effective - Creates a secondary waste stream

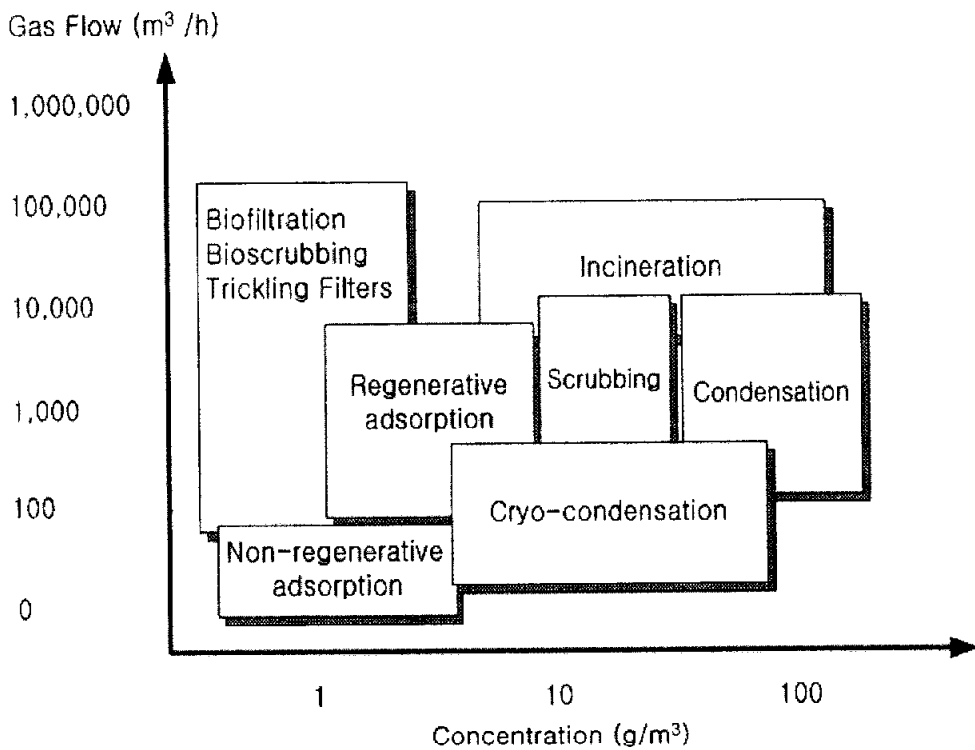


Fig. 1 Applicability of various air pollution control technologies based on air flow rates and concentrations to be treated (Devinny *et al.*, 1999).

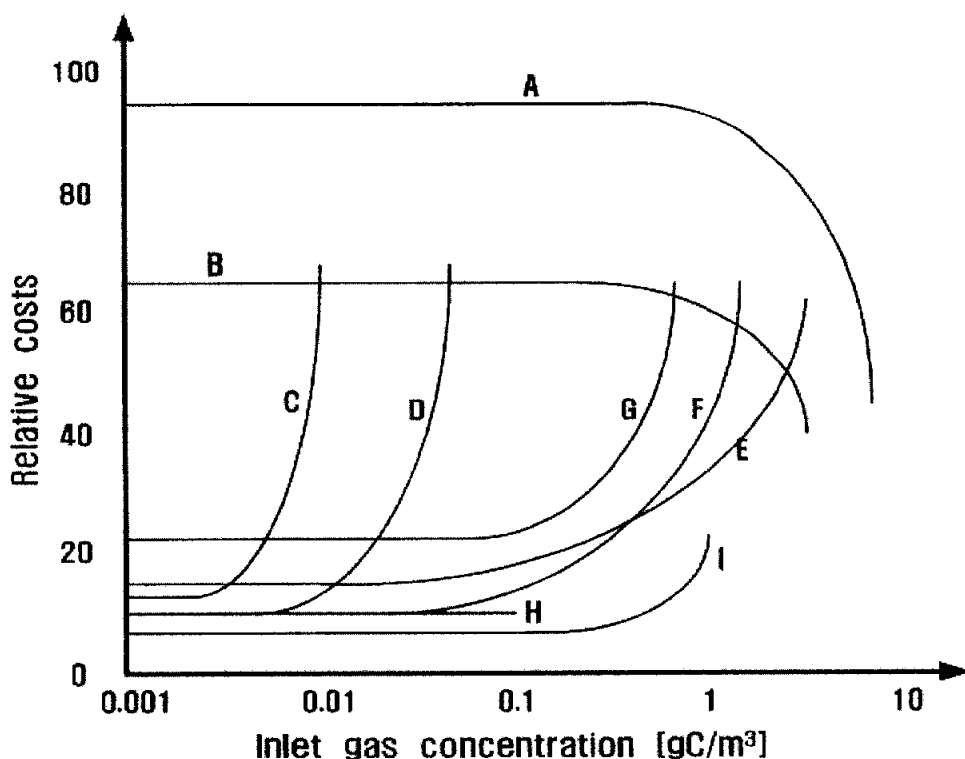


Fig. 2 Comparison of relative costs of several waste gas purification technologies: gas flow 40,000 m³/hr. A) thermal incineration (incl. heat recovery); B) catalytic incineration (incl. heat recovery); C) activated carbon adsorption (no regeneration); D) activated carbon adsorption (incl. regeneration); E) adsorption with thermal carbon incineration; F) adsorption in water; G) chemical oxidation; H) bioscrubber; I) compost biofilter (Don and Feenstra, 1984).

2.2 생물학적 VOCs 처리기술

2.2.1 생물학적 처리원리

생물학적 처리 기술은 미생물을 이용하여 공기 중에 함유되어 있는 VOCs를 CO₂, H₂O 등의 무해한 물질로 전환시켜 제거하는 것을 말하며 일반적인 처리 모식도는 Fig. 3에서 보는 바와 같다. 오염원에서 방출된 VOCs가 반응기내의 생물막을 통과하게 되면 흡수/흡착과 생물학적 산화의 두 가지 기본 제거 기작이 일어나게 된다. 즉 VOCs는 생물막 표면에 형성된 액상에 흡수 또는 흡착되며 충분한 체류시간을 거치면서 생물막에 성장하고 있는 미생물에 의해 산화 분해된다. 이러한 기본원리는 생물막 공정과 유사하며 다음과 같은 3단계의 기본과정으로 제거된다.

- (1) 폐가스 내에 있는 VOCs가 매디아 표면에 형성된 생물막에 흡수/흡착
- (2) 흡수/흡착된 VOCs가 확산을 통하여 미생물로 전달
- (3) 미생물이 VOCs를 기질로 산화하여 에너지를 얻거나 효소반응으로 대사

이 과정에서 VOCs는 CO₂, H₂O, biomass 등으로 전환된다(하 등, 2000). 이러한 생물학적 처리과정은 초기에는 흡착에 의한 제거가 주를 이루지만 계속되는 오염물질 유입으로 흡착에 의한 제거보다는 생물학적 반응에 의한 제거가 주 메커니즘이 된다(남 등, 2000).

생물학적 처리에 있어서 미생물 성장과 대사작용은 생물막내에 충분한 산소와 적절한 영양분과 수분 그리고 적절한 범위의 온도와 pH에 영향을 받는다. 생물학적 처리에 의한 VOCs의 제거에 있어서 제거하고자 하는 VOCs는 매디아 표면의 생물막에 흡수/흡착 후 확산을 통해 미생물에 전달되어야 하는데 이론적으로 휘발성이 크거나 용해도가 낮은 화합물들은 낮은 제거율을 나타낼 것이라고 생각되어지나 실제로는 그러한 물질들도 생물학적으로 잘 제거된 경우가 많이 보고되고 있다. 결국 어떤 물질의 물리적 특성이 그 물질의 처리가능 여부를 결정하지는 못한다고 할 수 있으며 그 물질의 독성여부나 생분해성이 처리가능 여부를 결정짓는 중요한 요소로 작용한다(하 등, 2000). 특히 생분해의 용이성은 탄화수소의 형태에 어느 정도 좌우되는데 매우 낮은 분자량의 탄화수소(C₁₀-C₂₄ alkanes, single

ring aromatics)가 가장 쉽게 분해되는 것으로 나타났으며(Atlas, 1988) 분자량이 증가함에 따라 생분해에 대한 저항력이 증가한다. 즉, 톨루엔, p-xylene, ethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene이 일반적으로 잘 분해되는 반면 cyclic, branched alkanes은 가장 느리게 분해된다. Table 2는 각 물질에 대한 생분해 정도를 나타낸 것이다.

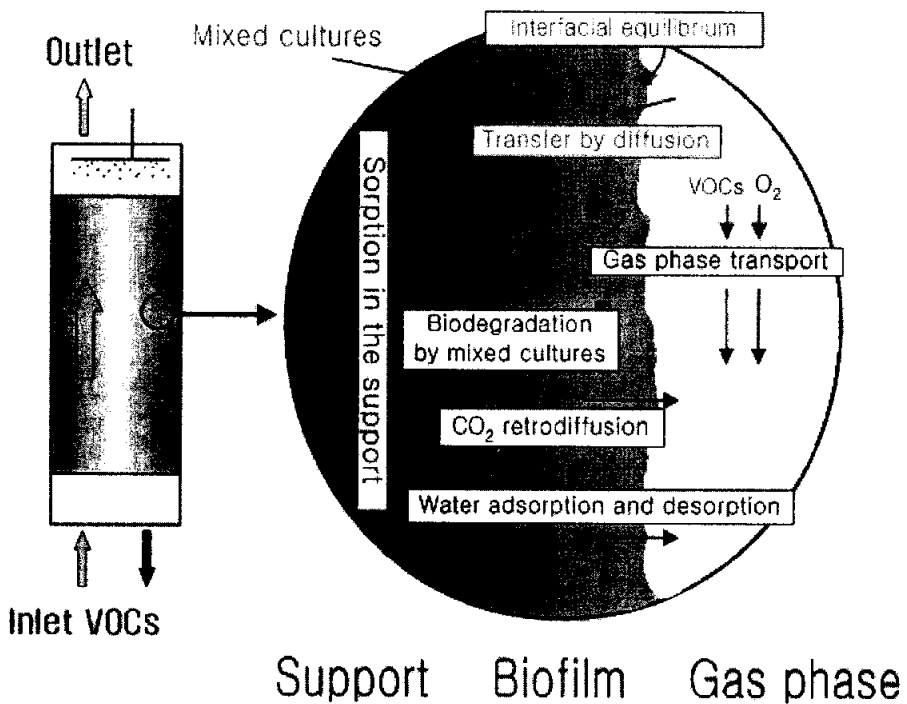


Fig. 3 Schematic diagram for waste gas treatment in biofiltration.

Table 2 Biodegradability of Various Contaminants in a Biofilter(Denvinny *et al.*, 1999)

Contaminant	Biodegradability	Contaminant	Biodegradability
Aliphatic hydrocarbons		Sulfur-containing^b	
Methane	1	carbon compounds	
Propane	?	Carbon disulfide	2
Butane	?	Dimethyl sulfide	2
Pentane	1	Dimethyl disulfide	2
Isopentane	1	Methyl mercaptan	1
Hexane	2	Thiocyanates	1
Cyclohexane	1	Oxygenated carbon	
Acetylene	1	compounds	
Aromatic hydrocarbons		Alcohols	3
Benzene	2	Methanol	3
Phenol	3	Ethanol	3
Toluene	3	Butanol	3
Xylene	2	2-Butanol	3
Styren	2	1-Propanol	3
Ethylbenzene	3	2-Propanol	3
Chlorinated		Aldehydes	3
hydrocarbons		Formaldehyde	3
Carbon tetrachloride	1	Acetaldehyde	3
Chloroform	1	Carbonic acids (esters)	3
Dichloromethane	3	Butyric acid	2
Bromodichloromethane	?	Vinyl acetate	3
1,1,1-Trichloroethane	?	Ethyl acetate	3
1,1-Dichloroethane	?	Butyl acetate	3
Tetrachloroethene	1 ^a	Isobutyl acetate	3
Trichloroethene	1 ^a	Ethers	1
1,2-Dichloroethane	?	Diethyl ether	1
1,1-Dichloroethane	?	Dioxane	1
Vinyl chloride	1	Methyl tert-butyl ether	1
1,2-Dichlorobenzene	?	Tetrahydrofuran	3
Chlorotoluene	1	Ketones	3
Nitrogen-containing		Acetone	3
carbon compounds		Metyl ethyl ketone	3
Amines	3	Metyl isobutyl ketone	3
Aniline	3	Inorganic^b compounds	
Nitriles	1	Ammonia	3
Acrylonitrile	?	Hydrogen sulfide	3
Pyridine	1	Nitrogen oxide	1

a: Indicates that cometabolism or anaerobic treatment has been identified within a biofilter.

b: Indicates that a change in filter bed pH may occur with treatment of these compounds.

This change may negatively affect performance

Note: 1 = some biodegradability; 2 = moderate biodegradability; 3 = good biodegradability; ? = unknown

2.2.2 생물학적 처리공정 종류

(가) Biofilter

Biofilter는 생물학적 처리 방법 중 가장 오래 되었으며 오염가스를 제거하기 위하여 개발되었다(Van Groenestijin, 1995). 이 공정은 오염가스가 compost, peat 등의 매디아 층을 통과하면서 매디아 내의 미생물의 산화반응에 의해 처리된다. 장치의 구성은 크게 load equalizer, 분진 제거장치, humidifier, biofilter 본체, 영양분 공급장치 등으로 구성되며(Swanson *et al.*, 1999) 형태에 따라서 개방형(open biofilter)과 폐쇄형(closed biofilter)의 두 가지 형태로 나뉘어진다. Fig. 4, 5에 처리공정의 개략도를 나타내었다. 폐쇄형의 경우는 적은 설치면적, 성능과 운전의 편리성으로 인하여 최근에 많이 이용되고 있으며(Devinny *et al.*, 1999) 매디아는 soil, peat, compost, wood chip, bark 등과 같은 유기성 매디아가 주로 사용된다.

(나) Biotrickling filter

Biotrickling filter는 biofilter와 유사하나 질소, 인, 무기염류 등 미생물 성장에 요구되는 영양분을 살수시켜주어 매디아 표면에 적절한 생물막을 유지하여 이 생물막으로 VOCs를 처리한다. Biofilter에서와 같이 VOCs는 생물막에서 분해되지만 계속적으로 순환되는 액으로 영양분 농도나 반응 조건들을 제어할 수 있다(Van Groenestijin *et al.*, 1995). 개략도는 Fig. 6과 같으며 매디아로 많이 사용되는 물질로는 clay, stoneware ring, sintered glass raschig ring, activated carbon pellets 등이 적용되며, 최근에는 플라스틱, 페타이어, 합성담체 등 다양한 형태의 매디아가 시도되고 있다. 그 외에 충분한 영양분 공급에 따른 미생물의 과잉성장의 결과로 나타나는 clogging 현상을 막기 위해 역세 공정을 도입하는 것이 가능하여 최근에 이와 관련된 많은 연구가 진행되고 있다.

(다) Bioscrubber

Fig. 7에 개략도를 나타낸 bioscrubber는 장치의 구성이 크게 두 부분으로 나뉘어져 있는데, scrubbing 반응기에서는 미생물이 포함되어 있거나 포함되어 있지 않는 액체를 내부 충전층에 분사하여 VOCs와 액체의 접촉을 통해 VOCs를 흡수시킨다. 그 후 액체에 흡수된 VOCs는 활성 슬러지나 생물막이 고정된 bioreactor

로 이동하여 분해가 일어나고, 액체는 다시 재순환되어 분사된다(Van Groenestijin, *et al.*, 1995). 그러나 낮은 용해도를 가지는 VOCs에 대해서는 액체로의 흡수를 위해 큰 접촉면적을 요구하게 되어 scrubbing 반응기의 크기가 커지며 또한 많은 물이 필요하게 되어 bioreactor의 규모도 커지게 된다. 따라서 일부 VOCs에 대해 제한적으로 사용된다.

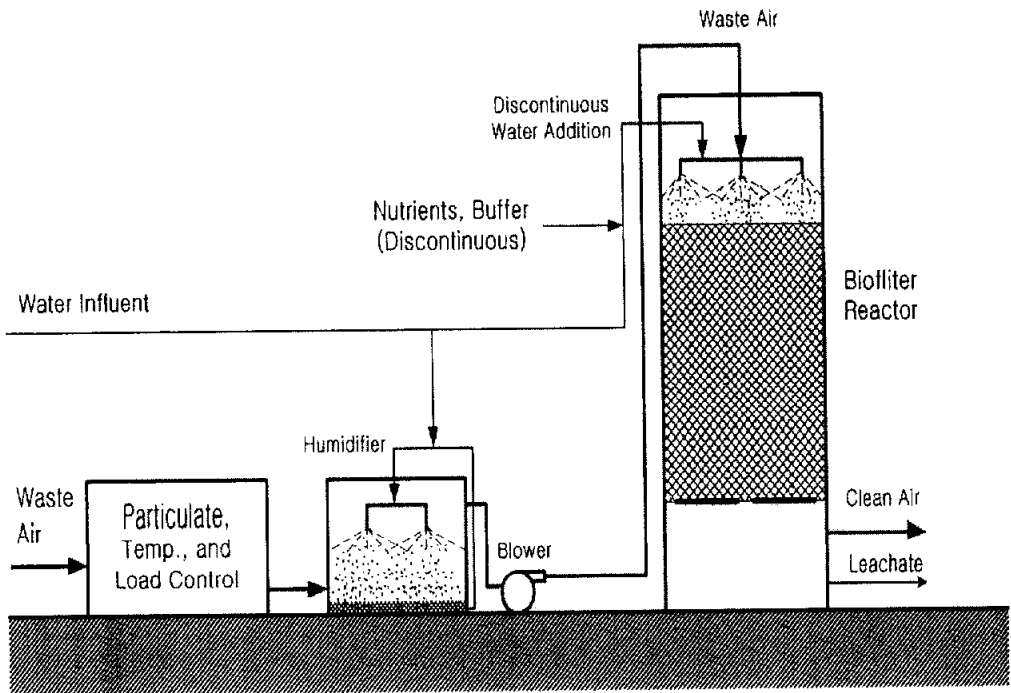


Fig. 4 Schematic diagrams of above-ground closed biofilter.

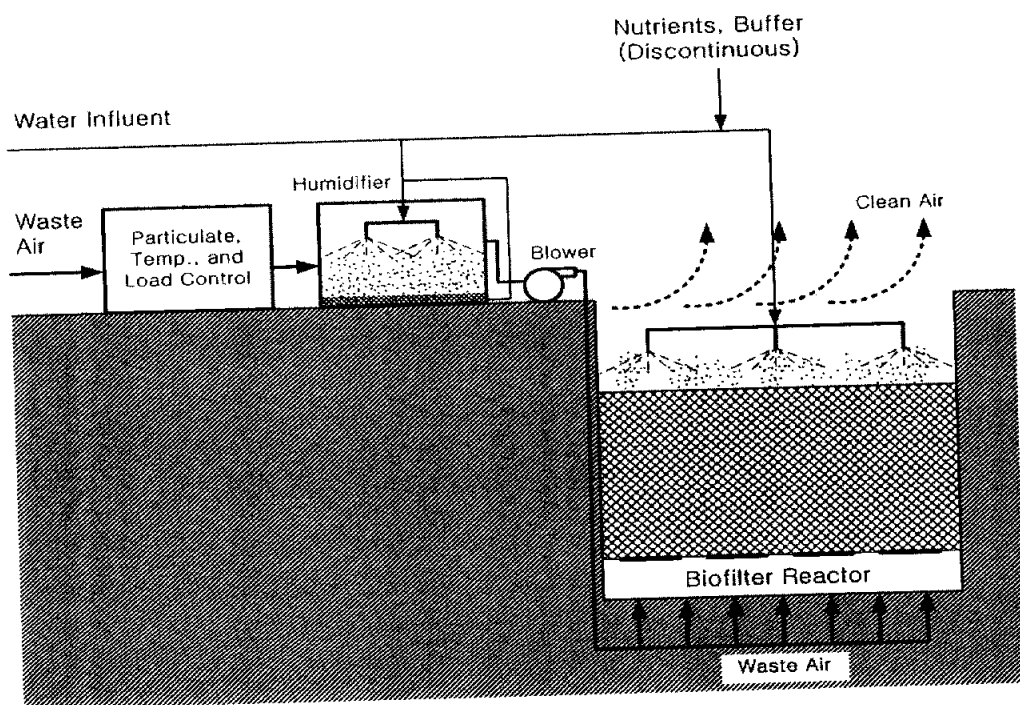


Fig. 5 Schematic diagrams of below-ground open biofilter.

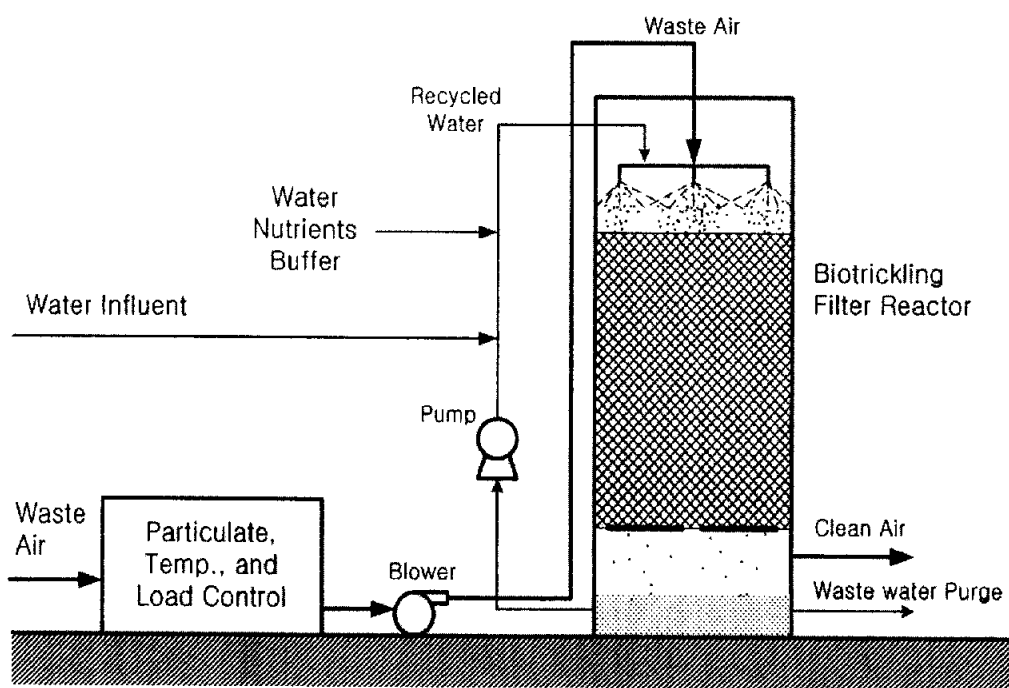


Fig. 6 Schematic diagram of biological trickling filter.

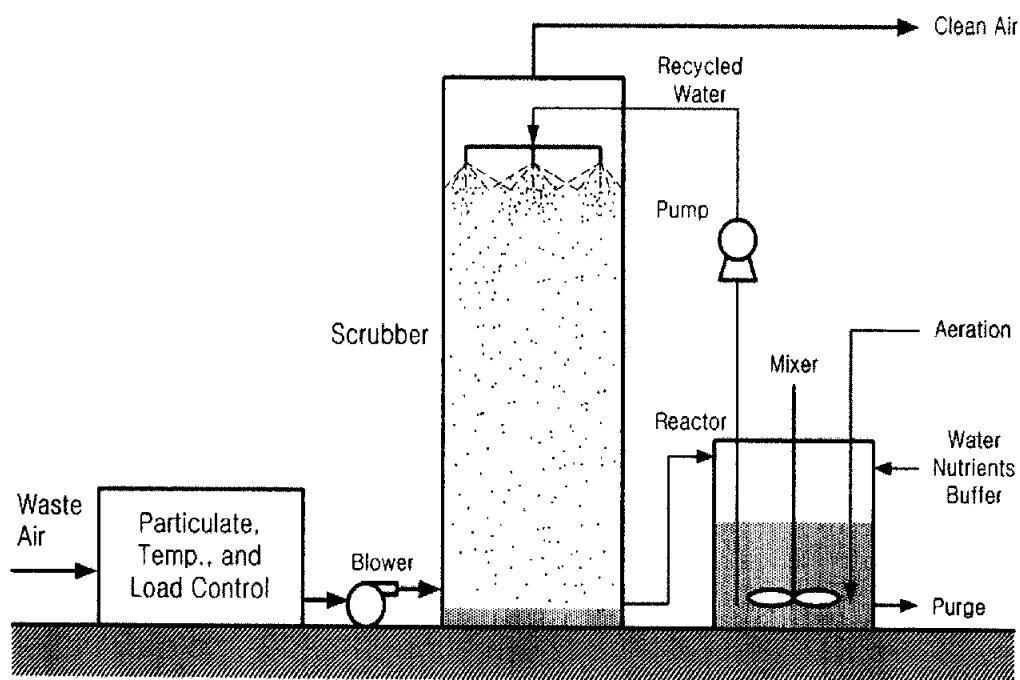
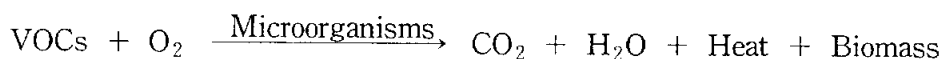


Fig. 7 Schematic diagram of bioscrubber

2.2.3 생물학적 처리기술의 운전요소

(가) 미생물

생물학적 처리 과정 중에서 미생물의 역할은 VOCs를 무해한 물질로 전환시키는 것으로 그에 대한 반응식은 아래의 식과 같다.



VOCs 제거에 주로 사용되어지는 미생물은 bacteria, actinomycetes 그리고 fungi가 주로 사용되며 대부분 Chemoheterotrophs로 알려져 있고 이러한 미생물의 대부분은 토양에서 발견되는 미생물과 유사하다. Compost, peat 등의 유기성 매디아에서는 VOCs를 분해하는 다양한 미생물이 자연적으로 함유되어 있으며 토양에서보다 훨씬 높은 미생물 밀도를 보인다. 따라서 별도의 종균을 필요로 하지 않으나 만약 실시하는 경우에는 하수처리장에서 얻은 반송 슬러지를 사용하는 경우가 많다(Ottengraf *et al.*, 1983). 이는 반송 슬러지의 경우 기본적으로 다양한 미생물을 보유하고 있고 다양한 기질대사에 잠재적인 가능성을 가지고 있기 때문에 좋은 접종원(inoculum)이 될 수 있는 특성을 가지고 있다. 만약에 유입된 VOCs가 생물학적으로 분해가 잘 되지 않고 반응기 내부에 있는 미생물이 VOCs를 분해하기에 적절한 미생물이 아닐 경우 대상 VOCs를 잘 분해하는 미생물을 선택적으로 분리·배양하여 접종할 경우 순응시간을 단축시킬 수 있다. 일반적으로 미생물에 의해 쉽게 분해되는 VOCs의 경우 그 기간은 약 10일정도로 알려졌다(Ottengraf. *et al.*, 1986).

미생물의 성장과 활성은 생물막 내부에 녹아 있는 산소의 존재에 일차적으로 영향을 받으며, 가용성 영양분, 수분함량, 온도, pH에 영향을 받는다. 따라서 이들 인자들을 적절히 조절하는 것이 제거효율을 높이는 본질이라고 할 수 있다(Leson and Winer, 1991). 한편 대부분 VOCs를 배출하는 공장은 계속적으로 운전하지 않으므로 조업정지기간 동안 미생물의 활성이 얼마나 유지되느냐는 매우 중요한 문제이다. Ottengraf (1987)의 연구에 의하면 미생물의 활성이 저하되지 않고 약 2주일정도는 생존할 수 있다고 보고하였으며 만약에 충분한 영양분이 반응기 내부

에 존재한다면 약 2달까지 미생물의 생존을 연장할 수 있다.

(나) 매디아

매디아는 생물학적 처리에 있어서 없어서 안될 중요한 구성요소로서 일부 흡착의 역할을 수행하면서 동시에 표면에 생물막이 형성되도록 하여야 한다. 매디아의 특성에는 밀도, 기체 투과성 및 압력손실, 유기물 함량, 함수능, 토착미생물의 양, pH, 가격 등이 포함되며 매디아 선정시 다음과 같은 조건들을 고려해야 한다(김, 1999).

- ① 미생물 성장에 필요한 영양분, 수분함량, pH 등이 적절히 있어야 한다.
- ② 넓은 비표면적으로 생물막의 면적을 극대화할 수 있어야 하며 흡착능이 있으면 좋다.
- ③ 구조적 우수성을 갖춰 외부의 충격에도 견딜 수 있어야 하며 장시간 사용 시에도 매디아 압축에 따른 압력손실 증가나 실체류시간(actual empty bed residence time)의 감소를 방지할 수 있어야 한다.
- ④ 미생물 활성화에 있어서 결정적인 인자인 수분 보유능이 좋아야 한다.
- ⑤ 기체 투과성이 좋아 동일한 가스체류시간에서 실체류시간을 크게 할 수 있어야 하며 공기의 흐름저항을 최소화해야 한다.

현재까지 compost가 저렴하고 다양한 종류의 미생물을 보유하고 있으며 풍부한 영양분을 제공하고 통기성이 우수하며 적절한 흡착능까지 지니고 있어 가장 많이 사용되고 있다. 이외에 질석, 실리카겔, 활성탄으로 코팅되거나 혹은 코팅되지 않은 세라믹 단일체, polyurethane foam, 성형규조토, 분말 활성탄으로 코팅된 polystyrene, glass wool 또는 기타 섬유 물질 등이 미생물 매디아로 사용되는 것으로 보고되고 있으며 이에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. Table 3 은 현재 사용중인 매디아의 특성에 대해서 나타내었다.

Table 3. Summary of important properties of common media materials

media properties	Compost	Peat	Soil	A.C, perlite and other inert materials	Synthetic material
Indigenous microorganisms popular density	High	Medium - low	High	None	None
Surface area	Medium	High	Low - medium	High	High
Air permeability	Medium	High	Low	Medium - high	Very high
Assimilable nutrient content	High	Medium - high	High	None	None
Pollutant sorption capacity	Medium	Medium	Medium	Low-high ^a	None to high, very high ^c
Life time	2~4 year	2~4 year	> 30 years ^b	> 5 years	> 15 years
Cost	Low	Low	very low	Medium - high ^a	Very high
General applicability	Easy, cost effective	Medium, water control problems	Easy, low-activity biofilter	Needs nutrient may be expensive ^a	Prototype only or biotrickling filters

a: activated carbon, b: Bohn (1988, 1996), c: Synthetic coated with activated carbon

(다) 수 분

수분은 미생물의 성장에 절대적으로 필요하며 생물막을 형성하고 매디아의 공극 형성에 중요한 역할을 한다. Biofilter의 경우 수분함량은 최소한 40% 이상이 존재해야 하며 공극의 50%를 물로 채워져 있을 때가 최적조건이다(Zilli *et al.*, 1993).

Biofilter 운전시 많은 양의 공기가 반응기 안으로 유입됨으로 매디아가 쉽게 건조될 수 있는데 이와 같은 건조를 막기 위해서 유입공기가 포화습도가 될 수 있도록 humidifier를 이용하여 전처리하는 것이 필요하다. 그러나 이런 전처리로는 충분치 않을 경우가 많으며 이러한 경우 별도로 반응기 상부에서 물을 스프레이하는 경우도 필요하다. 그러나 물이 과량으로 공급되었을 경우 부분적으로 혐기영역이 형성되어 제거성능을 저하시키고 공극이 물로 채워짐에 따라 공기의 접촉면적이 감소하거나 압력손실이 일시적으로 급증하는 경우가 생긴다. 그러나 biotrickling filter나 bioscrubber와 같은 시스템은 미생물의 성장에 필요한 수분공급의 문제가 발생하지 않는다.

(라) 온 도

미생물의 활성도는 온도에 크게 영향을 받는다. 미생물의 대사는 화학물질과 효소의 무수히 많은 화학적 반응에 의해 일어나는데 이 반응은 일정온도까지 온도가 높을수록 빠르게 진행되며 대부분의 반응은 온도가 10℃ 증가할 때 두 배로 증가하게 된다. 따라서 온도가 높은 반응기에서는 오염물질의 분해가 빠르게 진행된다.

하지만 이러한 온도에도 제한이 있는데 일반적으로 40℃ 이상의 높은 온도에서는 미생물의 효소가 변성되어 대사 활성도를 저하시키며 세포막의 지질과 같은 다른 세포화합물 역시 파괴된다. 따라서 온도가 증가하게 되면 각각의 미생물 종은 더 이상 효능을 발휘하지 못하는 점에 다르며 대사 활성도도 급격히 저하되어 결국에는 사멸하게 되고 반대로 온도가 저하되면 세포의 대사 활성도는 느려지게 되며 결국 미생물은 활동을 정지하게 된다.

VOCs 분해 미생물은 다음과 같이 3가지 온도 구분이 있는데 20℃ 이하 온도에서 잘 자라는 Psychrophilic microorganisms, 20~40℃ 에서 잘 자라는 Mesophyllic microorganisms, 45℃ 이상에서 잘자라는 Thermophilic microorganisms로 구분된다. 일반적으로 biofilter의 효율은 대부분 20~45℃의 중온에서 가장

효과적이나 안전율을 고려하여 유입가스의 온도가 40℃ 이상이면 공기로 희석하거나 pre-humidification chamber 안에서 희석을 통해 냉각을 시킨다. 또한 10℃ 이하의 차가운 가스에서는 미생물의 대사 활성도가 낮기 때문에 요구되는 온도로 가스를 가열시키도록 한다.

(마) pH

각 미생물 종은 그에 맞는 최적 pH 범위를 갖고 있어서 이 범위를 벗어나면 활동을 방해받거나 사멸하게 된다. 최적 pH의 범위는 미생물 종에 따라 좁을 수도 있고 넓을 수도 있다. 일부 미생물들은 높은 pH에 적합하고, 또 다른 미생물들은 낮은 pH에 적합하기도 하지만, 대부분의 경우에는 중성 pH에 적합하다. 급격한 pH의 변화는 대부분의 미생물에 악영향을 미친다. 그러나, 미생물들이 이루는 생태계에서는 그 종류가 다양하므로 약간의 pH의 변화에 대해서는 바뀐 pH에 적합한 미생물들이 주종을 이루면서 전체적으로 적응하게 된다. 대부분의 biofilter들은 pH 7 정도에서 운전되도록 설계되는데 이는 pH 7이 대부분의 미생물들에게 적합한 것으로 생각되기 때문이다. 그러나 미생물은 그 종류가 매우 다양하여서 pH 7 이상이나 이하에서도 활발하게 활동할 수도 있다는 것을 명심해야 한다. 이상적으로는 광범위한 pH에 걸쳐서 오랜 시간동안 실험하여 전체적인 최적 pH를 결정해야 하지만, 대개 비용상의 문제로 거의 그렇게는 하지 않는다. 우선적인 가정이 설정되어 선택되지만 실제 데이터의 경우에는 종종 맞지 않을 수 있으며 실제로 시스템에 따라서는 중성 이외의 pH에서도 가장 잘 운영될 수 있다(임, 2000).

일반적으로 compost를 사용하는 biofilter의 경우 pH는 7~8의 중성으로 운전을 하나 운전이 진행됨에 따라 pH의 저하가 관찰되고 특히 질소, 황 그리고 염소계 화합물의 산화는 산성의 중간체 형성으로 인해 pH가 저하된다(하 등, 2000). pH가 저하됨에 따라 미생물의 활성도 같이 감소하는 것으로 보고되고 있으며(Ottengraf *et al.*, 1983) pH 6.3~8 사이에서는 큰 차이가 없지만 5.3이하에서는 뚜렷한 처리능 감소를 보고한 경우도 있다.

이러한 현상을 해결하기 위해 높은 완충능(buffer capacity)을 갖는 매디아를 사용하거나 sodium bicarbonate 용액과 같은 pH buffering solution을 살수 혹은 정기적으로 물을 과량 살수하여 매디아에 축적된 산을 세정하는 방법 등이 있다. 그러나 이러한 방법은 용액이나 물이 매디아 사이를 균등하게 흘러가지 않기 때문

에 pH를 일정하게 유지하기가 어려우며 따라서 이러한 경우는 지속적으로 축적된 산을 세정하도록 하는 biotrickling filter를 사용하는 것이 더 바람직하다.

Biotrickling filter의 경우 반응기내 물의 광범위한 흐름으로 인해 매디아의 모든 표면에 효과적으로 접촉할 수 있고 또한 재순환되는 물의 pH는 쉽고 간단하게 조절될 수 있다.

(바) 외부영양물질

생물학적 처리에 있어서 미생물은 에너지와 탄소원으로 VOCs의 제거와 함께 무기영양물질을 필요로 한다. 이러한 무기영양물질에는 질소, 인, 칼륨, 황, 칼슘, 마그네슘, 나트륨, 철 그리고 여러 다른 무기물질이 포함된다.

Biofilter에서 주로 사용되는 compost는 매디아 내에 영양분을 포함하고 있다는 장점이 있다. Compost는 식물조직, 하수 슬러지 그리고 다른 유기 조직으로부터 만들어지기 때문에 이러한 것들이 분해되면서 미생물이 필요로 하는 영양분이 방출된다. 그러나 분해속도와 용해성 영양분의 생성속도가 너무 느릴 수 있기 때문에 높은 농도의 VOCs 제거시 영양분의 방출속도가 제한 요건이 될 수 있다.

한편 활성탄, 플라스틱, polyurethane foam과 같은 무기성 매디아의 경우는 적절한 영양분을 함유하고 있지 않으므로 운전 시 외부에서 영양분을 공급해 주어야 한다. 일반적으로 질소, 인, 칼륨이 첨가되며 이러한 영양분이 지속적으로 이용될 수 있도록 유지해야 한다. 이상적으로는 물과 미생물이 정상상태(steady-state)를 유지함으로써 영양분의 양이 유지되고 지속적으로 순환되도록 하는 것이 좋다. 즉 죽은 미생물이 분해되면서 수용성 상태의 영양분으로 공급되고 성장중인 미생물이 이 영양분을 사용하게 되는 것이다. 하지만 미생물의 성장이 빨라지면 용해성 영양분의 농도를 감소시킴으로써 더 이상의 성장을 억제할 수도 있으며 Fig. 8에 이러한 현상을 나타내었다. 따라서 영양분을 보충하는 것에 신중을 기해야 하며 이상적으로는 매디아에 부착된 미생물을 분석하여 필요한 만큼의 영양분을 공급하는 것이 가장 좋다.

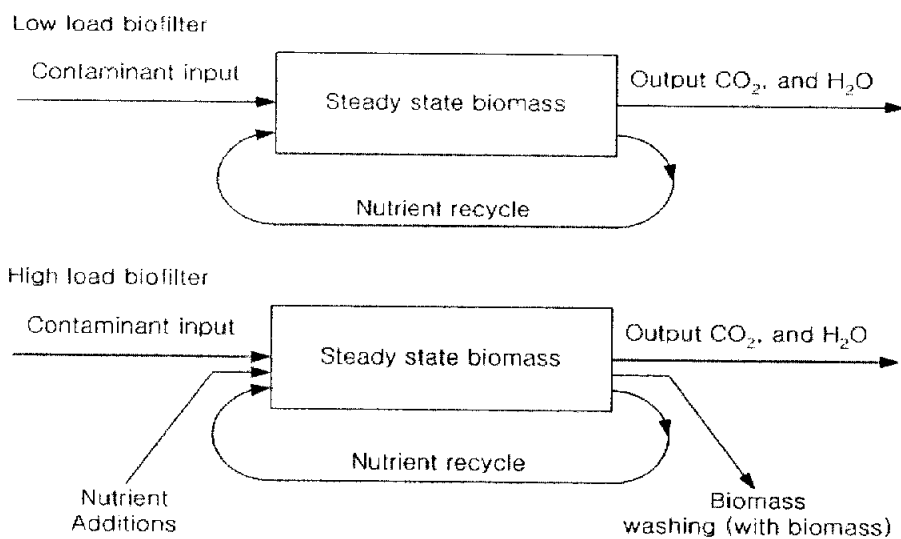


Fig. 8 Comparison of biofilter operating regimes.

(사) 독 성

고농도의 VOCs 유입이나 갑작스런 농도의 증가는 미생물의 성장에 역효과를 미칠 수 있다. 일반적으로 독성의 충격은 Henry 상수가 낮은 오염물에서 더 잘 발생한다(Deshusses *et al.*, 1997). 이는 고농도 자체가 미생물의 성장에 독성을 가지는 것은 아니지만 분해 시 중간생성물에 의한 가능성 때문이다. 또한 새로운 물질이 갑작스럽게 들어올 경우 반응기 내에서 다른 형태의 미생물 독성이 생길 수 있다. 이는 기존의 물질과 비슷한 성질을 가진 물질이 유입될 경우는 일시적인 지체 혹은 조정기가 발견이 되지만 전혀 다른 성질의 화합물 두 가지가 연속해서 처리될 때 발생하는 미생물에 대한 독성의 충격은 그 화합물에 대해 적응된 미생물이 증가할 때까지 분해를 멈춘다. 따라서 유입되는 농도가 독성을 띠는 농도일 경우나 전혀 다른 성질의 화합물을 처리할 경우에는 미생물의 영향을 최소화하는데 세심한 주의를 기울여야 한다.

(아) Biomass clogging

미생물의 성장이 내생 호흡량을 초과하면 미생물은 축적이 되기 시작한다. 만약 반응기의 부하량이 크고 무기영양분이 충분하다면 미생물은 과도하게 성장하여 매디아의 공극을 막게 된다. 이러한 현상은 압력강하의 증가와 함께 channeling이 발생하여 송풍기의 부하 및 전력 사용량을 증가시킨다. 또한 미생물의 과도한 성장은 매디아의 손상을 가중시켜 반응기내에 혐기성 지역이 발생하여 냄새가 나는 최종 물질을 생산하기도 한다. 따라서 정상적인 운전을 위해서는 미생물의 과도한 성장을 제한하는 것이 필수적이다.

현재까지 많은 연구들이 과도한 미생물의 성장을 예측하고 공극의 막힘을 조절할 수 있는 방법을 찾기 위해 진행되어왔다. 현재 공극의 막힘을 조절하기 위해 기계적인 뒤집기 또는 과량의 물을 주입하는 등의 기본적인 방법과 역방향 흐름을 통해 기질물질을 제한하거나 미생물을 끓기는 등의 방법들이 사용되어 왔다.

Biofilter의 경우 사용 초기에는 미생물의 성장을 제한하기 위해 매디아를 꺼내서 섞은 후에 다시 넣어주는 방법이 주로 사용되었다. 이 방법은 소규모의 반응기에는 적합하지만 반응기의 규모가 커짐에 따라 비용과 노동이 증가하는 문제점이 발생한다. 또 다른 방법으로는 물을 주입하거나 높은 압력 하에서의 역세척을 하는 방법이 있는데 이는 매디아로부터 미생물을 제거하는데 적합하지만 무기성 메

디아에서만 사용되어야 하며(Sorial *et al.*, 1997) 유기성 폐디아의 경우 압축, 영양물질의 유출, 공기 통로의 확장 등의 이유로 적합하지 않다. 한편 biotrickling filter의 경우 미생물의 과도한 성장으로 인한 공극의 막힘 현상을 방지하기 위하여 여러 가지 방법이 연구되고 있으며 미생물의 성장을 억제하기 위해서 영양분을 제어하는 방법(Holubar *et al.*, 1995; Weber and Hartmans, 1996), 공급되는 영양분에 sodium chloride를 고농도로 유지시켜 주는 방법(Diks *et al.*, 1994), 간헐적으로 폐가스를 공급하는 방법(Farmer *et al.*, 1995), 원생동물을 이용하는 방법(Cox and Deshusses, 1997), 역세척을 이용한 방법(Sorial *et al.*, 1995; Smith *et al.*, 1996) 등이 연구된 바 있다. 하지만 이러한 방법도 미생물의 활성 저하에 따른 오염물질의 분해능 감소 및 추가적인 반응기의 설치로 인한 투자경비의 증가와 원생동물의 성장을 위한 반응기내의 운전조건 조절의 어려움 그리고 역세척의 경우 높은 유속의 유량과 충전물의 유동화를 위해 반응기 부피보다 40% 정도 큰 공간을 필요로 하는 문제가 있으므로 이러한 부분에 대한 연구가 필요한 실정이다.

3. 실험장치 및 방법

3.1 실험장치

본 연구를 위한 biotrickling filter 실험장치는 크게 biotrickling filter 반응기, reservoir, VOCs 발생기로 구성되어 있으며, 실험장치의 모식도를 Fig. 9에 나타내었다. Biotrickling filter 반응기는 원통형 stainless steel (내경 40cm, 높이 160cm)로 제작되었으며 내부에는 직경 2.54cm, 높이 2.3cm 크기의 제올라이트를 함유한 PE 매디아를 반응기 하부 30cm 높이의 지점에서 60cm 높이로 채웠다. 그리고 매디아가 채워진 부분에 20cm 높이마다 압력측정 및 시료채취가 가능하도록 측정공을 만들었으며 micromanometer(FCO12, Bexbill, England)를 설치하여 압력을 측정하였다. 반응기 상부에는 수분과 영양물질이 매디아 전체에 고르게 분사되도록 노즐을 설치하였으며 반응기 하부에서 높이 30cm 지점까지 톨루엔이 함유된 가스 유입시 농도분극을 최소화하기 위해 혼합 chamber를 설치하였다.

반응기 하부에는 반응기에서 배출되는 순환수의 온도 및 pH 조정, 그리고 영양분을 공급하기 위하여 reservoir를 설치하였다. Reservoir는 직경 40cm, 높이 50cm 크기의 polypropylene 재질로 제작되었으며, 외부에는 직경 50cm, 높이 50cm 크기의 polypropylene 재질의 외통으로 감싸고 그 사이를 외부에서 온수를 순환시킴으로써 온도의 영향을 최소로 하였다. 또한 pH meter(ORION, model370, U.S.A)를 설치하여 순환수의 pH를 연속적으로 측정하였다.

VOCs 발생장치는 VOCs 발생기와 mixing tank로 구성되어 있으며 각각 pylex glass 재질의 직경 30cm, 높이 30cm 크기의 용기로 제작되었다. VOCs 발생기에는 액체 톨루엔을 담아 air compressor의 공기로 폭기시켜 톨루엔 가스를 만들어 mixing tank에 공급하고 또 다른 air compressor 공기를 mixing tank에 유입시켜 서로 혼합한 후 일정 농도로 반응기에 유입되도록 하였다.

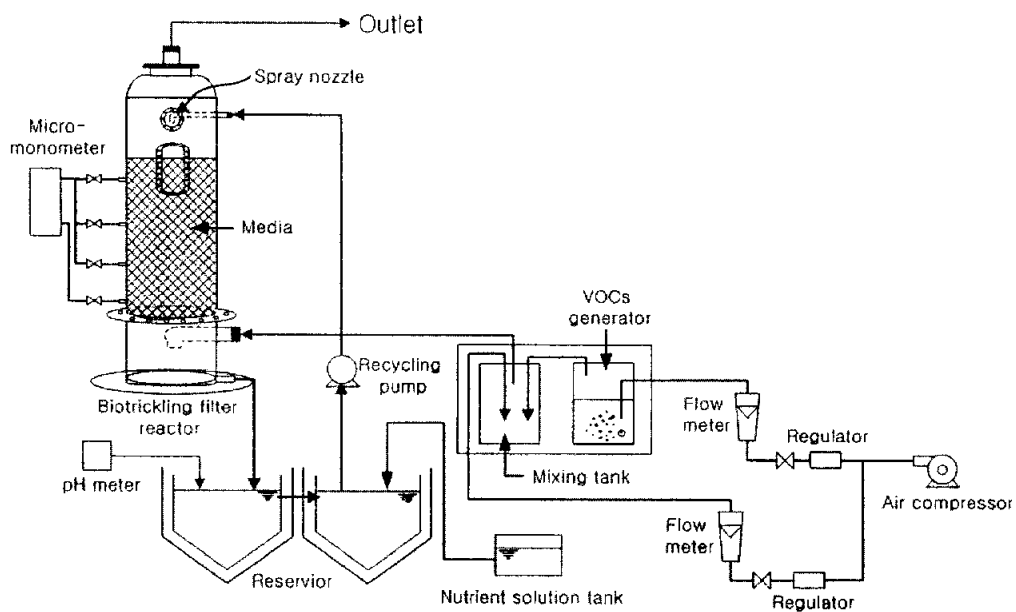


Fig. 9 Schematic diagram of biotrickling filter.

3.2 실험방법

3.2.1. 대상물질선정

본 실험에서 적용하고자 하는 대표적인 VOCs 물질인 톨루엔은 발암물질인 벤젠에 비하여 독성이 적고 만성중독을 일으키는 경우가 드물며 벤젠처럼 조혈기능 장애가 거의 없는 것으로 알려져, 페인트, 라카, 염료, 페인트 제거제, 살충제, 약품 등의 제조공장에서 용제로 많이 사용되고 있으며, 화학물질의 합성, 인조고무, 직물, 그라비아 사진잉크(photo-gravure ink) 등의 원료로 쓰이고 있다(Sittig, 1985; Fatty, 1949; Clayton, 1981).

톨루엔은 단기적으로 흡입하였을 경우 자극의 발생과 메스꺼움, 졸음 등이 오며 장기적으로 흡입하였을 경우 구토나 불규칙적인 심장박동, 기억상실, 마비, 뇌손상, 혼수와 심장부전을 일으키며 1990년 미국의 CAAA(Clean Air Act Amendments)의 189가지 유해대기오염물질중의 하나로 등록되어 있는(Chou and Wu, 1999) 오염물질이지만 미생물에 의해 쉽게 생분해가 되므로 이에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. Table 4는 톨루엔의 물리·화학적 특성을 나타내며 Figs. 10, 11은 현재까지 알려진 톨루엔의 생분해 경로에 대해 나타내었다(김, 1999).

3.2.2 실험방법

본 연구에서 제조된 제올라이트가 함유된 PE 미디어의 물리·화학적 특성을 파악하기 위하여, 압축강도, 비표면적, 표면접촉각, 표면거칠기 등을 측정하였다. 미디어의 압축강도를 측정하기 위해 압축강도 측정장치(Universal Testing Machine; AG-10TG, Shimadzu, Japan)을 사용하였으며, 미디어의 표면거칠기 측정은 표면거칠기 측정기(Surfcorder SE-40D, Japan)을 사용하였으며, 미디어의 소수성을 나타내는 표면접촉각은 접촉각 측정기(Krüss contact angle measuring system G10)을 이용하였다. 또한 미디어 표면의 거칠기와 형상을 좀더 세밀히 관찰하기 위해 전자현미경(SEM)을 사용하였으며, 표면의 화학적 특성을 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)로 측정하였다.

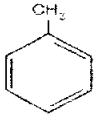
본 연구에서는 제올라이트를 함유한 PE 미디어가 충전된 biotrickling filter 반응기를 이용하여 톨루엔 제거특성을 살펴보고자 하였으며 먼저 반응기가 정상적

으로 운전되기 위해서는 미디어 표면에 미생물이 충분히 부착되어야 하므로 별도의 배양조에 미디어를 충전 후 미생물을 접종하고 하루에 한번 톨루엔 3mL 및 탄소원을 배제한 영양분 250mL를 주입하여 미디어 표면에 생물막이 형성되도록 하였다. 이때 공급된 영양분의 조성은 Table 5와 같다(Kinney *et al.*, 1996). 생물막이 형성된 미디어를 반응기에 충전하고 저농도의 톨루엔 가스를 공급하여 초기 운전상태에서 순응을 실시하였다.

톨루엔 분석은 하루에 2회씩 inlet과 outlet의 가스를 1L teflon bag에 포집 후 gas tight syringe(Hamilton. U.S.A)를 이용하여 150 μ L를 FID(Flame Ionization Detector)가 설치된 gas chromatography(HP 5890 series II. U.S.A)에서 분석하였으며 Gas chromatography 분석조건은 Table 6에 나타내었다.

반응기의 제거효율이 3회 이상 동일하게 연속으로 측정이 되면 정상상태라 가정하고 이때부터 유입농도, 체류시간, 액체순환량을 변화시키면서 제거효율 및 제거용량, 압력강하를 측정하였다. 유입농도는 200ppm에서 400ppm까지 단계적으로 증가시켰으며 각 유입농도에서 체류시간을 1분, 1.5분, 2분으로 증가시켰으며 액체순환량을 1.43m³/m² reactor/hr에서 3.72m³/m² reactor/hr까지 변화시켜 실험을 수행하였다. 그리고 압력강하가 증가할 경우 역세조작으로 반응기내 과도하게 생성된 미생물을 제거하였으며, 역세 전과 후에 반응기내의 미디어를 채취하여 미디어에 부착되어 있는 미생물을 전자현미경(SEM; Hitachi, S-2400, Japan)으로 관찰하여 미생물의 탈리 및 부착상태를 확인하였다. 또한 역세 후 일정기간 유입, 유출가스내 톨루엔 농도를 분석하여 제거효율이 안정화 되는데 소요되는 회복시간을 확인하였다.

Table 4 General characteristics of toluene(Verschueren, 1983)

Formular and Structure	$C_6H_5CH_3$ 						
Properties	m.w.	m.p. °C	b.p. °C	v.p. mm(20°C)	solub. mg/L(20°C)	sat. conc. g/m ³ (20°C)	sp. gr. (20°C)
	92.1	-95.1	110.8	22	515	110	0.8669
Manufacturing Source	Petroleum refining, coal tar distillation						
Biological Effects	Toxicity threshold (cell multiplication inhibition test) : bacteria (<i>Pseudomonas putida</i>) : 29mg/L algae (<i>Microcystis aeruginosa</i>) : 105mg/L green algae (<i>Scenedesmus quadricauda</i>) : >400mg/L protozoa (<i>Entosiphon sulcatum</i>) : 456mg/L protozoa (<i>Uronema parduczi Chatton-Lwoff</i>) : >450mg/L Man : severe toxic effects : 1,000ppm = 3,830mg/m³, 60min symptoms of illness : 300ppm = 1,149mg/m³ unsatisfactory : >100ppm = 383mg/m³						

m.w. = molecular weight; m.p. = melting point; b.p. = boling point; v.p. = vapor pressure; solub = maximun solubility (in water); sat. conc. = saturation concentration (in air); sp. gr. = specific gravity

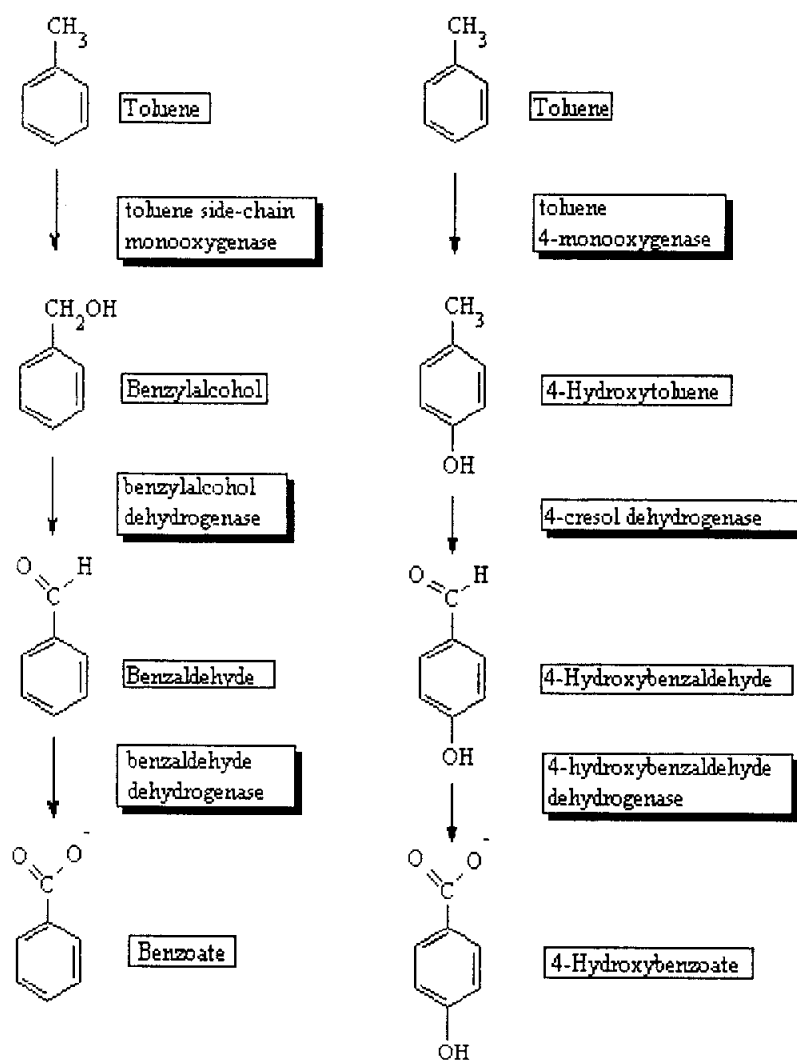


Fig. 10 Toluene biodegradation pathways (type A).

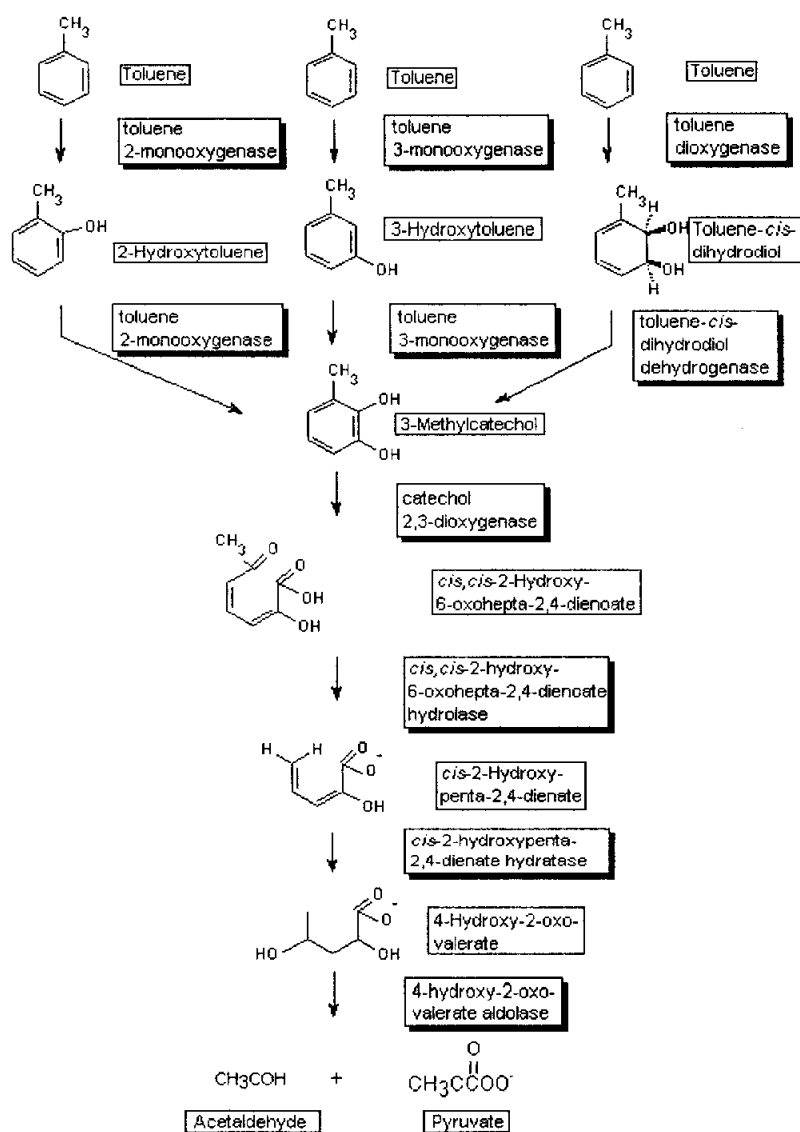


Fig. 11 Toluene biodegradation pathways (type B).

Table 5 Composition of nutrient solution

Solution components	Concentration (g/L)
K_2HPO_4	4.3
KH_2PO_4	3.5
KNO_3	18.1
$FeSO_4$	0.001
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.5
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.02

Table 6 Analytical condition of gas chromatography

Item	Analytical condition
Detector	Flame ionization detector (FID)
Column	Ultra 1 (25m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.52 μ m film thickness)
Carrier gas	Helium
Oven temperature	45 $^{\circ}$ C
Detector temperature	200 $^{\circ}$ C
Injecton port temperature	150 $^{\circ}$ C

4. 결과 및 고찰

4.1 매디아의 특성

생물학적 처리에 있어서 매디아는 미생물이 부착하고 증식함에 있어서 중요한 역할을 한다. 매디아 선정시 고려해야 할 사항으로는 밀도, 기체투과성, 압력손실, 매디아 자체의 유기물 함량, 함수량, 토착미생물의 양, pH, 가격등이 고려되어야 하며, 매디아가 갖추어야 할 조건으로는 넓은 비표면적과 구조적 우수성, 흡착능의 보유성, 수분보유의 우수성, 기체투과 우수성, 낮은 밀도를 가져야 한다(김경호, 1999). Table 7은 본 연구에서 사용된 매디아의 물리적 특성을 나타내었으며 Table 8은 현재 biotrickling filter 연구에 사용되는 매디아의 물리적 특성을 나타낸 것이다.

본 연구에 사용된 매디아의 bulk density는 291kg/m^3 이고 비표면적은 $500\text{m}^2/\text{m}^3$ 으로 비교적 넓은 비표면적을 가지고 있으며 압축강도는 250kgf/cm^2 로 비교적 높은 압축강도를 나타내었으며 공극율도 77~82%로 높게 나타났다. 다른 매디아와 물리적 특성을 비교해 볼 때 본 연구에 사용된 매디아의 경우 기존의 세라믹이나 금속 재료의 berl saddle, raschig ring, Hy-Pak보다 bulk density가 낮고 비표면적이 넓으며, 플라스틱 재료의 pall ring과 비교 시 bulk density는 높으나 비표면적은 오히려 넓게 나타났다. 또한 스폰지 형태의 polyurethane foam과 비교해 볼 때 bulk density는 높고 비표면적은 비슷하거나 낮은 경향을 보이거나 polyurethane foam의 강도가 $1.5\sim 2.5\text{kgf/cm}^2$ 정도인 것을 감안할 때 본 연구에 사용된 매디아가 강도면에서 우수한 것으로 판단되었다.

또한 본 연구에서는 소수성이 강한 polyethylene에 미생물의 부착 및 증식을 증가시키기 위하여 제올라이트를 혼합하였으며 매디아의 표면을 거칠게 하기 위해 물리적 표면 처리를 수행하였다. 표면 처리 후 표면거칠기는 $7\mu\text{m}$ 에서 $30\mu\text{m}$ 로 증가하였으며 표면접촉각은 85° 에서 81° 로 감소하여 표면이 더욱 친수성을 가지게 되었으며 동시에 표면에 제올라이트가 돌출 되었다. 본 연구에서 제올라이트를 혼합한 이유는 제올라이트가 가지고 있는 미세한 기공이 흡착과 분리작용을 하고 다공성 구조로 이루어져 있어 세공속의 비표면적이 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 에 이르고 가스 흡착력, 수분 흡수력이 매우 뛰어나기 때문에 polyethylene과 혼합할 경우 소수성을

감소시키며 표면거칠기를 향상시켜 미생물의 부착 향상 및 탈리를 억제할 수 있기 때문이다.

Fig. 12는 본 연구에 사용된 미디어의 표면을 전자현미경(SEM)으로 관찰한 것으로 point 1 지점은 미디어 표면에 돌출된 제올라이트를 나타낸 것이며 point 2는 polyethylene의 표면을 나타낸 것이다. 각 지점에 대한 성분분석을 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscope)를 이용하여 분석한 결과 point 1의 경우(C) 제올라이트의 주성분인 Si 성분이 다량 검출되어 미디어 표면에 제올라이트가 돌출되어 있음을 알 수 있었으며 반면 point 2에서는 polyethylene 피막 성분인 탄소성분이 검출되어 미디어 표면의 제올라이트가 polyethylene 피막으로 덮혀 있음을 알 수 있었다.

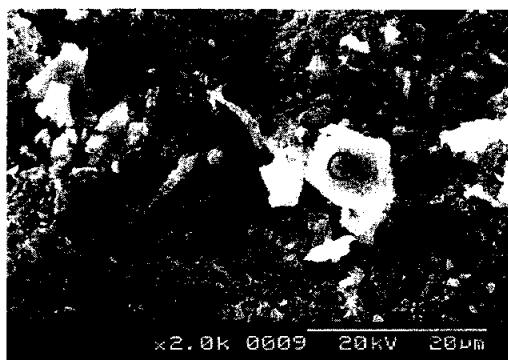
Fig. 13은 본 연구에 사용한 미디어를 biotrickling filter에 충전후 저농도 톨루엔 가스를 가스체류시간 1.5분이 되게 공급하여 30일간 운전 후 미디어 표면에 부착된 미생물을 전자현미경으로 관찰한 것이다. 사진에서 보는 바와 같이 미디어의 표면에 많은 미생물이 부착되어 있음을 알 수 있었으며 이러한 미생물의 부착과 증식이 표면거칠기의 영향과 함께 표면에 돌출된 제올라이트에 의한 소수성 감소 및 표면거칠기의 증가에 의한 것으로 판단되었다. 이는 미디어의 표면거칠기가 유체의 전단력으로부터 미생물의 피난처가 되고 미생물의 탈리를 감소시키는 역할을 하며 미생물과 미디어 접촉에 이용될 수 있는 표면적을 증가시켜서 부착을 증진시키기 때문이다. 따라서 미디어의 표면이 매끈한 것보다는 거친 것이 미생물의 부착이 유리한 것으로 판단되는데, 박 등(1997)의 연구에 의하면 polyethylene과 같이 소수성이 강한 물질을 거칠게 하면 접촉각이 증가되어서 소수성이 증가하여 미생물 부착을 감소시킬 수 있는 요인이 되나 표면거칠기 효과가 이를 상쇄시켜서 부착이 조금 증가된다고 보고하였다.

Table 7 Physical characteristics of zeolite-contained PE media

Item	Value
Size	Φ 25.4mm $\times$ L 23mm
Bulk density	291kg/m ³
Specific surface area	500m ² /m ³
Compressive strength	250kgf/cm ²
Surface roughness	30 μ m
Contact angle	81°
Void fraction	0.77~0.82

Table 8 Physical characteristics of seven filter-bed materials

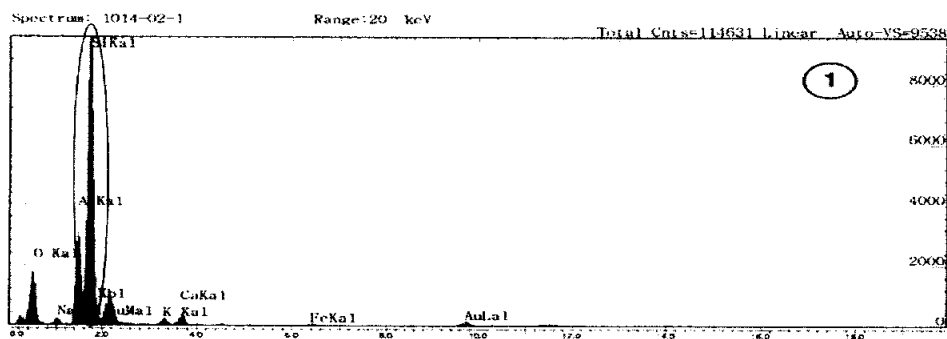
Material	Bulk density (kg/m ³)	Specific surface area (m ² /m ³)	Void fraction (%)	Researcher
Ceramic Berl Saddle	720	465	69	Farmer, 1994
Ceramic raschig ring	675	190	74	Warren <i>et al.</i> , 1993
Metal Hy-Pak	304	177	96	Warren <i>et al.</i> , 1993
Plastic pall ring	88	207	90	Warren <i>et al.</i> , 1993
Polyurethane foam	84	620	85	Warren <i>et al.</i> , 1993
Polyurethane foam	29	497	92	Mun, 2003
PE media	291	500	77~82	This study



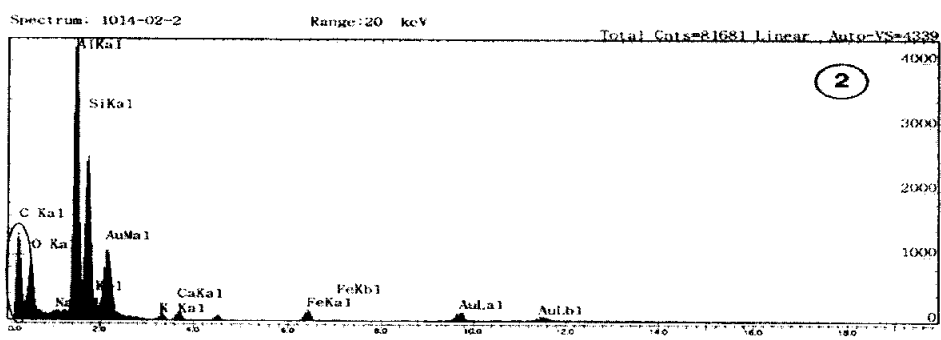
(A)

Elements	Value(wet %)	
	1	2
O	45.58	39.20
Na	1.45	1.59
Al	11.11	31.13
Si	38.72	22.99
K	1.01	0.72
Ca	1.61	1.06
Fe	0.53	3.30

(B)



(C)



(D)

Fig. 12 SEM image and EDX analysis results of zeolite-contained PE media.



Fig. 13 SEM image of the biofilm formed after 30 days of biotrickling filter operation.

4.2. 조업조건 변화에 따른 톨루엔 제거특성

4.2.1 유입농도 변화에 따른 제거 특성

Fig. 14와 Fig. 15는 체류시간 1분일 때 유입농도 변화에 따른 제거효율의 변화와 유입부하량에 대한 제거용량의 변화를 나타낸 것이다. 본 연구에서 유입농도 200ppmv일 때 제거효율은 98%를 보이나 530ppmv으로 증가할 경우 제거효율은 82%를 보임으로써 유입농도가 증가함에 따라 제거효율은 낮아지는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 또한 유입부하량이 $55\text{g/m}^3 \cdot \text{hr}$ 일 때 제거용량은 $50\text{g/m}^3 \cdot \text{hr}$ 이나 유입부하량이 $130\text{g/m}^3 \cdot \text{hr}$ 일 때는 제거용량이 $107\text{g/m}^3 \cdot \text{hr}$ 로 나타나 유입부하량이 증가함에 따라 제거용량은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 유입부하량 $46 \sim 192\text{g/m}^3 \cdot \text{hr}$ 에서 steel pall ring을 충전한 biotrickling filter에서 톨루엔 제거를 연구한 Arcangli와 Arvin(1992)의 최대제거용량 $25 \sim 45\text{g/m}^3 \cdot \text{hr}$ 과 유입부하량 $10 \sim 150\text{g/m}^3 \cdot \text{hr}$ 에서 1 inch polypropylene pall ring을 매디아로 사용하여 연구한 서 등(2002)의 최대제거용량 $42\text{g/m}^3 \cdot \text{hr}$ 보다 높음을 알 수 있었다. 이는 본 연구에서 사용된 매디아가 기존의 steel pall ring이나 polypropylene pall ring보다 비표면적이 넓고 표면의 증가된 거칠기나 돌출된 제올라이트에 의해 양호한 미생물의 부착 및 증식으로 인하여 매디아의 유효생물막 면적이 증가되었기 때문으로 판단되었다.

Leson 등(1995)과 Wanner 등(1995)의 연구에 의하면 VOCs 유입농도의 증가는 biomass 생성을 증가시키고 이것이 매디아 표면의 생물막 부피를 증가시켜 층의 공극이 감소하고 결국에는 channeling이 발생되어 제거효율이 떨어진다고 하였으며 Leson 등(1991)의 연구에서도 유입농도의 증가는 생물막으로 VOCs의 전달을 증가시키지만 미생물의 대사활동을 억제하는 것으로 알려져 있다. 따라서 톨루엔의 유입농도가 증가함에 따라 biomass 생성 증가에 따른 생물막의 부피 증가에 의한 층 내의 부분적인 channeling 발생 및 미생물의 대사활동의 억제에 의해 제거효율이 감소하나, 제거용량은 톨루엔의 유입농도가 증가함에 따라 생물막으로 전달되는 톨루엔 양이 증가하기 때문이며 오히려 증가하는 것으로 판단되었다.

Fig. 16은 톨루엔 제거에 대한 유입부하량의 영향을 나타낸 것으로 유입부하량과 제거용량과의 관계를 1차식으로 나타낼 때 유입부하량 $50 \sim 65\text{g/m}^3 \cdot \text{hr}$ (200ppm~300ppm)의 범위에서는 $y = 0.9644x - 1.2391$ (x: 유입부하량, y: 제거용량)이

며 $65 \sim 90 \text{g/m}^3 \cdot \text{hr}$ (300ppm~400ppm)의 범위에서는 $y = 0.9176x + 0.5234$, $100 \sim 130 \text{g/m}^3 \cdot \text{hr}$ (400ppm~500ppm)에서는 $y = 0.8392x + 0.5440$ 으로 유입부하량이 증가할수록 100% 제거직선의 기울기와 멀어짐을 알 수 있었다. 여기서 100% 제거직선의 기울기는 유입부하량에 대하여 100% 제거되는 것을 의미하므로 유입부하량이 증가할수록 제거효율은 감소함을 알 수 있었다.

Jorio 등(2000)은 톨루엔과 유사한 방향족 화합물인 xylene을 이용하여 연구를 수행하였는데 일정한 유량에서 xylene의 유입농도를 0.4g/m^3 에서 2g/m^3 으로 증가시킬 때 제거효율은 100%에서 25%로 감소함을 보고하였으며, xylene의 유입부하량이 $60 \text{g/m}^3/\text{hr}$ 이하에서는 제거용량은 유입부하량이 증가할수록 증가하며 최대 제거용량은 $41 \text{g/m}^3/\text{hr}$ 를 가진다고 하였다. 이는 xylene의 유입농도가 증가함에 따라 기체상의 xylene이 생물막으로 전달되는 전달율이 증가되어 더 많은 미생물이 xylene의 생분해에 관여하게 되기 때문이라고 하였다.

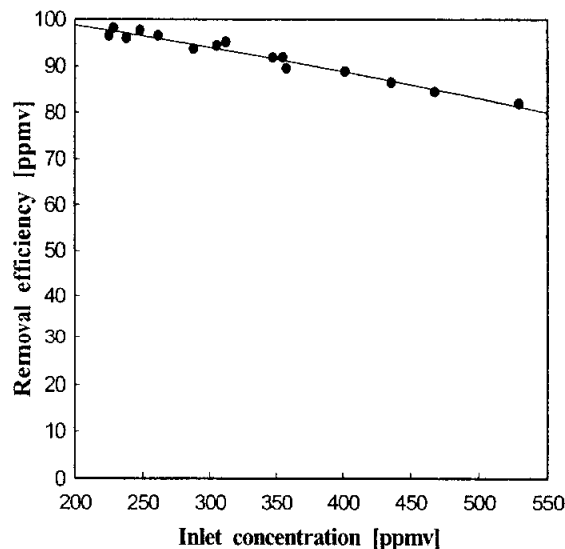


Fig. 14 Removal efficiency of toluene as a function of inlet concentration with EBRT of 1min.

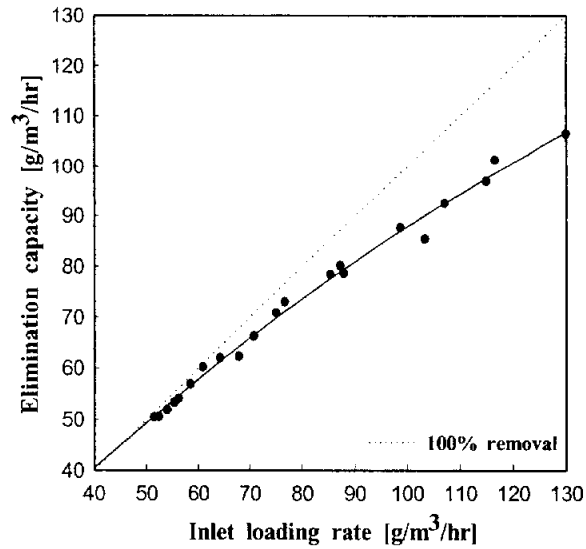


Fig. 15 The elimination capacities of toluene as a function of inlet loading rate with EBRT of 1min.

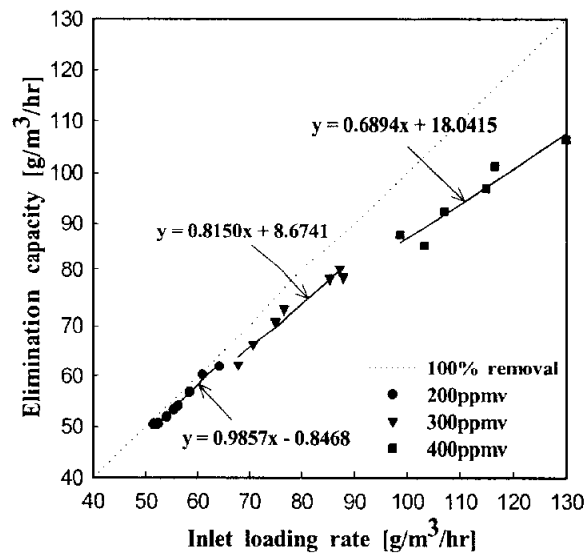


Fig. 16 Effect of inlet loading rate on the toluene elimination capacity with EBRT of 1min.

Fig. 17은 층높이에 따른 제거특성을 나타낸 것으로 0cm는 toluene 가스의 inlet 지점을 100cm는 outlet 지점을 나타내고 있다. 유입농도가 200ppmv, 300ppmv, 400ppmv인 경우 층 높이 20cm에서 톨루엔 제거는 0.85, 0.65, 0.55를 나타내었다. 유입농도 200ppmv의 경우 20cm 지점에서 40cm 지점으로 올라갈수록 0.85에서 0.95의 제거를 보였으며 40cm 지점 이후부터 톨루엔 제거의 변화가 없었다. 유입농도 300ppmv의 경우 20cm 지점에서는 0.65, 40cm 지점에서 0.78, 60cm 지점에서 0.85로 모든 구간에서 톨루엔 제거가 이루어지고 있었으며, 유입농도 400ppmv의 경우 300ppmv의 경우와 비슷하게 20cm 지점에서 60cm 지점으로 올라갈수록 제거는 0.55에서 0.75로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 유입농도가 낮은 경우에는 반응기의 초기유입부분에서 톨루엔 제거가 대부분 일어나지만 유입농도가 증가할수록 톨루엔의 제거속도가 낮아 층의 모든 지점에서 톨루엔 제거가 일어나는 것을 알 수 있었다.

Fig. 18은 체류시간 1분에서 유입농도변화에 따른 반응기내의 층 높이별 농도분포를 나타낸 것이다. Fig. 17에서와 같이 유입농도 250ppmv에서는 20cm 높이에서 톨루엔이 대부분 제거되었는데 20cm 지점에서 40cm 지점의 범위에서는 다소의 제거경향을 보였고, 40cm 지점 이상에서는 거의 일정함을 알 수 있었다. 그러나 농도를 350ppmv과 430ppmv으로 증가하였을 경우 톨루엔 제거는 층 높이 40cm 지점 이후에서도 일어남을 알 수 있었다. Mono-chlorobenzene을 biotrickling filter에서 제거실험을 수행한 Mpanias와 Baltzis(1998)의 연구에 의하면 유입농도가 낮을 경우 반응기 층의 최초 반응기 높이 1/2의 영역에서 mono-chlorobenzene의 제거량이 나머지 반응기 높이 1/2 영역에서의 제거량 보다 높음을 나타냈으며 유입농도가 높을 경우 층 내의 농도분포는 선형적으로 나타낸다고 보고하였으며 이는 낮은 농도의 경우에는 mono-chlorobenzene의 제거가 농도에 의존하는 반면 높은 농도의 경우에는 생물막으로 공급되는 산소의 공급이 제한되어 mono-chlorobenzene의 제거가 제한을 받는다고 보고하였다. 본 연구에서는 층 전체의 농도분포가 선형적인 형태를 나타내지 않았지만 유입농도가 250ppmv에서 430ppmv으로 증가함에 따라 층 높이 20cm 지점 이상에서는 농도분포가 선형적인 형태를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 톨루엔의 농도가 증가함에 따라 층 높이 20cm 지점 이상에서는 생물막으로 공급되는 산소 전달이 제한되어 톨루엔의 제거가 낮아지는 것으로 판단되었다.

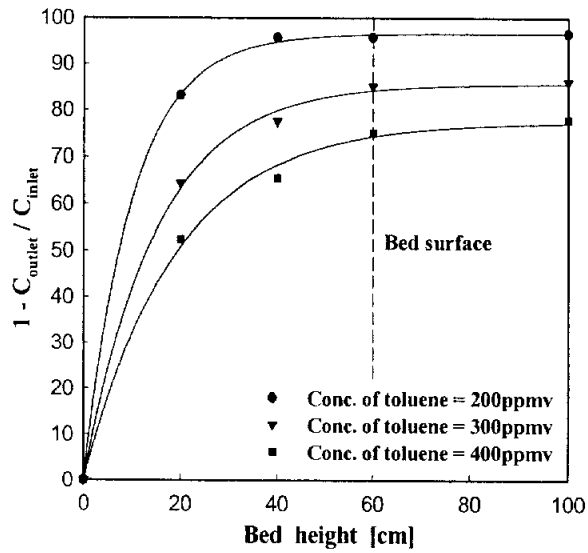


Fig. 17 Variation of toluene removal as a function of bed height under each inlet concentration gas stream with EBRT of 1min.

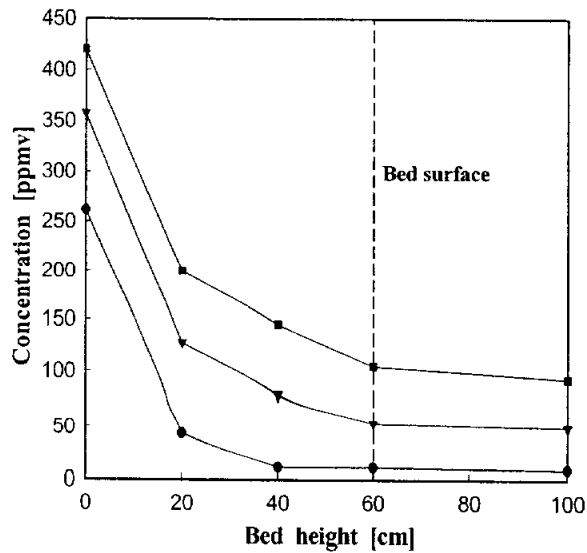


Fig. 18 Variation of toluene concentrations as a function of bed height with changing inlet concentration with EBRT of 1min.

4.2.2 체류시간(EBRT) 변화에 대한 제거특성

VOCs를 함유한 가스는 매디아 표면의 생물막과 충분한 접촉이 있어야만 이류, 확산, 흡착/흡수 등이 일어나며 이를 통하여 생물학적 분해단계를 거치면서 제거된다. 그러므로 적정 유입가스량을 찾아내는 것도 중요한 연구인자가 될 수 있으며(남 등, 2000) 적정 유입가스량은 곧 체류시간(EBRT)과 관계가 있다. Fig. 19는 각 농도에 대해서 체류시간 변화에 따른 제거효율을 나타낸 것이다. 유입농도 200ppmv, 300ppmv, 400ppmv 인 경우 각각 EBRT가 증가함에 따라 제거효율이 증가하였으며, 유입농도 200ppmv의 경우 EBRT 1분에서 제거효율이 96%, 2분에서는 98%로 EBRT 1분에서 2분으로 증가함에 따라 제거효율은 2% 정도 증가하였다. 그러나 유입농도 300ppmv의 경우 EBRT 1분에서 92% 제거효율을 2분에서는 96%를 나타내어 제거효율은 4% 증가하였다. 또한 유입농도 400ppmv의 경우 EBRT 1분에서 제거효율은 85%이나 2분에서는 92%를 나타내어 EBRT 1분에서 2분까지 증가함에 따라 제거효율은 7% 증가하였다. 따라서 유입농도가 증가할수록 제거효율에 대한 EBRT의 영향은 큼을 알 수 있었다.

Toluene과 styrene을 biofilter에서 제거실험을 한 Zilli 등(2001)의 연구에 의하면 제거효율의 감소는 유입농도의 증가나 체류시간이 감소할 때 나타난다고 보고하였으며, mono-chlorobenzene을 biotrickling filter에서 제거실험한 Mpanias와 Baltzis(1997)에 의하면 체류시간이 증가할수록 제거효율은 증가하나 제거용량은 감소한다고 하였다. 또한 톨루엔을 compost-bed biofilter에서 제거실험을 한 Delhoménie 등(2002)의 연구에 의하면 체류시간 160sec 일 때 제거효율은 90%정도이나 체류시간을 60sec로 감소시키면 제거효율은 40%로 감소한다고 보고하였으며, 이는 톨루엔을 함유한 가스가 생물막과의 표면에서 매우 빠른 속도로 통과하여 미생물과 톨루엔 사이의 접촉시간이 너무 짧아 미생물이 톨루엔을 분해하는 충분한 시간을 가질 수 없기 때문이라고 보고하였다.

따라서 EBRT가 증가함에 따라 제거효율이 증가하는 이유는 EBRT가 높을수록 톨루엔을 제거하는 미생물과 톨루엔 사이의 접촉시간이 길어져 미생물이 톨루엔을 분해하는 충분한 시간을 가지기 때문이라고 판단되었다.

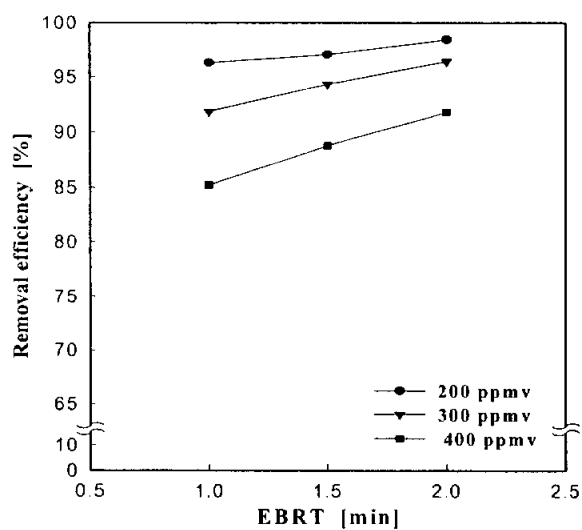


Fig. 19 Effect of empty bed residence time on the toluene removal efficiency.

Figs. 20, 21은 유입농도 200ppmv와 400ppmv에서 체류시간에 따른 제거용량의 변화를 나타낸 것으로 각 EBRT에서 유입부하량과 제거용량과의 관계를 1차식으로 나타내면 유입농도 200ppmv의 경우 EBRT 1분일 때 $y = 0.8784x + 4.6112$ (x: 유입부하량, y: 제거용량), 1.5분일 때 $y = 0.9608x + 0.3429$, 2분일 때 $y = 0.9911x - 0.1676$ 이며 유입농도 400ppmv의 경우 1분일 때 $y = 0.6173x + 26.9836$, 1.5분일 때 $y = 0.8046x + 6.7964$, 2분일 때 $y = 0.8759x + 1.6483$ 으로 EBRT가 증가함에 따라 톨루엔의 제거용량은 100% 제거직선에 근접함을 알 수 있었다. 따라서 EBRT가 증가함에 따라 제거효율은 증가함을 알 수 있었다.

Figs. 22, 23은 유입농도 200ppmv와 400ppmv에서 체류시간 변화에 따른 반응기의 높이별 제거특성을 나타낸 것이다. 유입농도 200ppmv와 400ppmv 모두 EBRT가 증가할수록 톨루엔 제거는 증가함을 보였으며, 유입농도 200ppmv의 경우 총 높이 20cm 지점에서 톨루엔의 제거가 대부분 일어남을 알 수 있었다. 또한 EBRT와 상관없이 총 높이 40cm 지점 이후에서는 톨루엔 제거의 변화가 거의 없음을 알 수 있었다. 전체 톨루엔 제거에 대해 총 높이 20cm 지점에서의 제거 비율은 EBRT 1분, 1.5분, 2분에서 각각 0.86, 0.90, 0.96으로 나타나 EBRT가 증가할수록 총 높이 20cm 지점에서 톨루엔 제거는 증가함을 알 수 있었다. 유입농도 400ppmv에서도 EBRT가 증가함에 따라 제거효율이 증가함을 보이고 있는데, EBRT 1분인 경우 톨루엔의 제거는 총 높이 60cm 지점까지 이루어지고 있으나 EBRT 2분으로 증가할수록 톨루엔의 제거는 총 높이 60cm 지점까지 제거가 이루어지는 것보다 총 높이 40cm 지점에서 제거가 일정하게 이루어짐을 알 수 있었다.

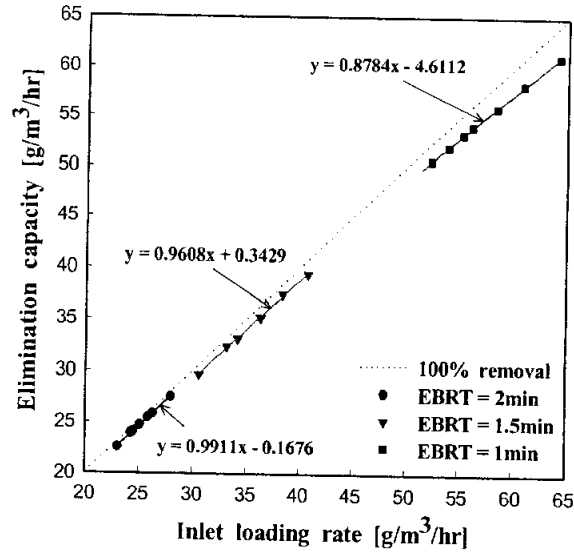


Fig. 20 Relation between inlet loading rate and elimination capacity in the various EBRT with concentration of 200ppmv.

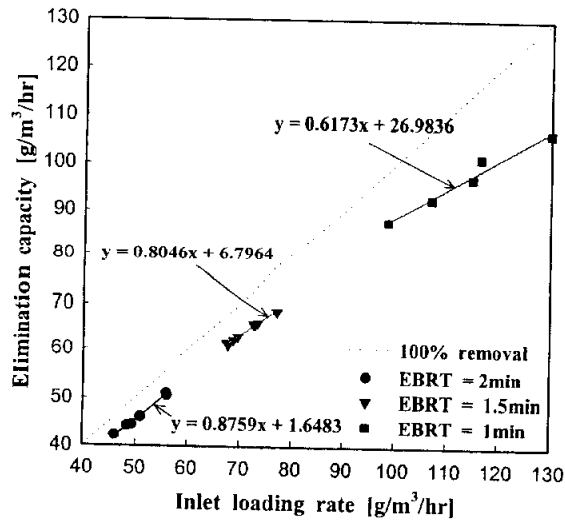


Fig. 21 Relation between inlet loading rate and elimination capacity in the various EBRT with concentration of 400ppmv.

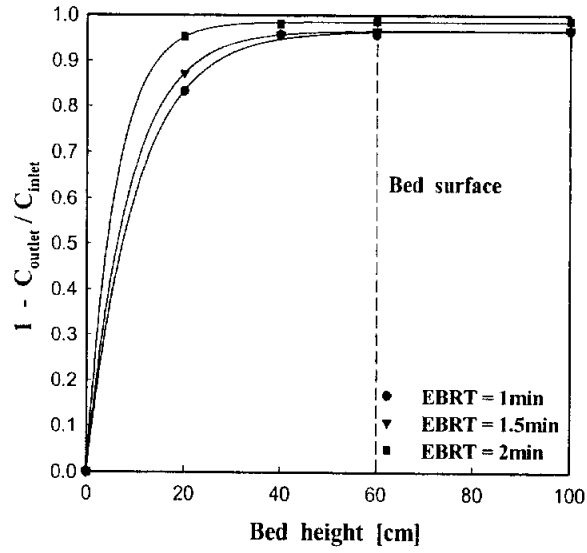


Fig. 22 Variation of toluene removal as a function of bed height under different EBRT with concentration of 200ppmv.

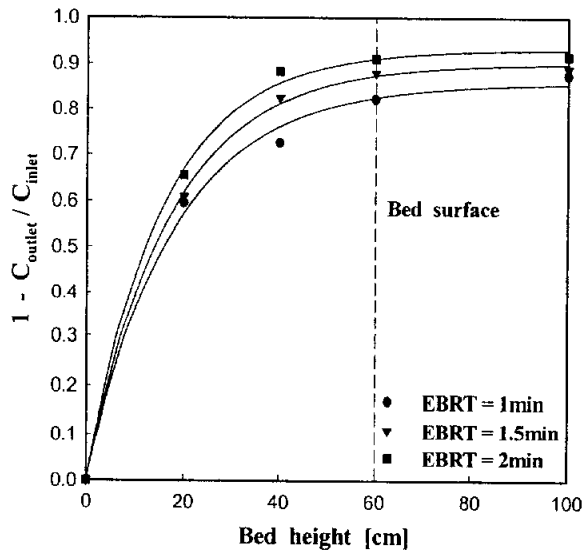


Fig. 23 Variation of toluene removal as a function of bed height under different EBRT with concentration of 400ppmv.

4.2.3 액체 순환량의 변화에 따른 제거특성

Biotrickling filter에서 액체 순환량은 미생물의 영양분 공급, 오염물질의 흡수, 미생물의 대사 활동에 의한 반응부산물의 제거, 생물막의 수분공급 및 두께의 조절에 영향을 준다(Chou and Huang, 1997). 따라서 제거효율은 액체 순환량이 증가할수록 높아진다고 예상할 수 있으나 이것은 운전비용을 증가시키는 원인이 될 수 있다. 최근 연구에 의하면 미생물이 요구하는 최소의 액체 순환량으로 공급을 감소할 때 더 좋은 제거효율에 도달한다고 보여주고 있다(Thalasso *et al.*, 1993; Deheyder *et al.*, 1994; Thalasso *et al.*, 1996). 따라서 더 높은 제거효율을 위한 액체 순환량은 실험적으로 구하여야 한다(Kennes and Thalasso, 1998).

Fig. 24은 체류시간 1분에서 유입농도에 따른 액체 순환량 변화 시 제거효율의 변화를 나타낸 것이다. 유입농도 200ppmv에서 액체 순환량이 $1.43\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr일 때 제거효율은 75%를 보이나 $2.86\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr로 증가할 때 제거효율은 95%로 증가한다. 그러나 $3.72\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr로 더 증가할 경우 제거효율은 90%로 감소함을 보였다. 유입농도가 300ppm과 400ppm에서도 액체 순환량이 $1.43\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr에서 $2.86\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr로 증가함에 따라 제거효율은 각각 74%에서 91%로 58%에서 85%로 증가함을 보였으나 $3.72\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr로 더 증가할 경우 제거효율은 크게 변화가 없음을 알 수 있었다. 따라서 액체 순환량이 증가할수록 제거효율은 증가하나 일정 범위 이상으로 증가하게 되면 오히려 제거효율은 일정하게 유지되거나 감소함을 알 수 있었다. 이는 액체 순환량이 증가할수록 매디아에 부착되어 있는 생물막에 더 많은 영양분이 공급되어 생물막 생성을 증가시켜 생물막의 면적을 더 넓게 하지만(Mpanias and Baltzis, 1998; Seignez *et al.*, 2002) 액체 순환량이 더 증가하게 되면 전단력에 의해 매디아의 표면에서 미생물의 탈리가 일어나며, 매디아 표면의 수층 두께가 증가하여 물질전달저항이 증가하게 되고 또한 층의 공극을 물이 채워져 부분적인 channeling 현상으로 제거효율이 감소하는 것으로 판단된다(Mpanias and Baltzis, 1998; Deheyder *et al.*, 1994).

Fig. 25는 체류시간 1분에서 유입부하량에 대해 액체 순환량 변화시 제거용량과의 관계를 나타낸 것이다. 액체 순환량이 $1.43\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr일 때 유입부하량이 증가할수록 제거용량은 증가하나 유입부하량 $85\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 이후에는 제거용량이

65g/m³/hr에서 더 이상 증가를 보이지 않았으며, 2.86m³/m² reactor/hr과 3.72m³/m² reactor/hr일 때 제거용량은 일정한 값으로 나타나지 않고 유입부하량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타냈으며, 제거용량도 유입부하량 130g/m³/hr까지 증가함에 따라 각각 100g/m³/hr와 105g/m³/hr로 나타났다. 따라서 제거용량은 액체 순환량이 증가할수록 일정한 값으로 나타나지 않고 증가하는 것으로 나타났다.

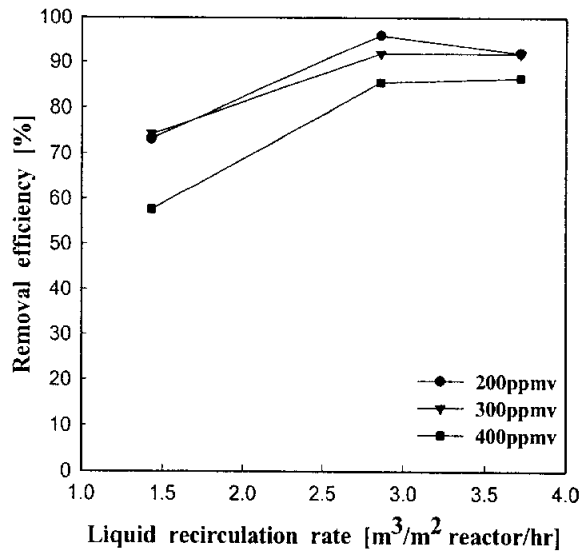


Fig. 24 Variations of toluene removal efficiency with liquid recirculation rate at EBRT 1min for different inlet concentration.

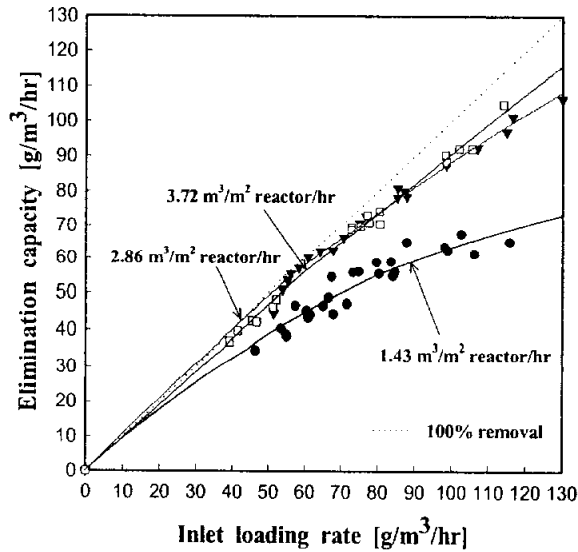


Fig. 25 Relation between inlet loading rate and elimination capacity in the various liquid recirculation rate with EBRT of 1min.

유입농도 200ppmv와 400ppmv의 유입농도에서 각 체류시간에 대하여 액체 순환량의 변화시 제거효율의 변화를 Figs. 26, 27에 나타내었다. 유입농도 200ppm에서 EBRT 1분인 경우 액체 순환량 $1.43\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ reactor/hr}$ 에서 $3.72\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ reactor/hr}$ 로 증가할 때 제거효율은 73%에서 96%까지 증가하였다가 92%로 감소하였으며, 제거효율의 변화는 23% 증가 후 4%의 감소를 보였다.

EBRT 1.5분에서는 87%에서 97%까지 증가하였다가 94%로 감소하였으며 제거효율의 변화는 10% 증가 후 3%의 감소를 보였다. 또한 EBRT 2분에서는 제거효율의 증가없이 98%에서 96%로 감소함을 보여 제거효율은 오히려 2%의 감소를 보였다.

유입농도 400ppmv일 때 액체 순환량의 영향을 살펴보면 EBRT 1분에서 액체 순환량이 증가함에 따라 제거효율은 58%에서 85%로 증가 후 일정하게 유지되어 제거효율의 변화는 27% 증가를 보였으며 1.5분에서는 69%에서 89%로 증가 후 일정하게 유지되어 제거효율의 변화는 20% 증가를 보였다. 그러나 EBRT 2분에서는 제거효율이 79%에서 92% 증가 후 90%로 다시 감소하여 제거효율의 변화는 13% 증가 후 2% 감소를 보였다.

따라서 EBRT가 증가할수록 액체 순환량의 증가에 대해 제거효율의 변화가 적음을 알 수 있었으며, EBRT가 증가할수록 액체 순환량의 영향을 적게 받는 것으로 나타났다. 또한 유입농도 200ppmv와 400ppmv 모두 액체 순환량 $1.43\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ reactor/hr}$ 일 때 체류시간이 증가함에 따라 제거효율의 증가폭이 커 EBRT에 대한 영향을 많이 받는 반면 $2.86, 3.72 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ reactor/hr}$ 로 증가할수록 제거효율의 증가폭이 작아 EBRT에 대한 영향을 적게 받음을 알 수 있었다.

Figs. 28, 29는 각각의 체류시간에 대해 액체 순환량 변화시 제거용량의 변화를 나타낸 것이다. EBRT 1.5분일 때 유입부하량이 $70\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$ 까지 증가함에 따라 액체 순환량 $1.43\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ reactor/hr}$ 에서는 제거용량이 $50\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$ 로 나타났으나 2.86 과 $3.72\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ reactor/hr}$ 에서는 $65\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$ 와 $63\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$ 로 높은 제거용량을 보여 액체 순환량이 증가함에 따라 제거용량은 증가함을 보였다.

EBRT 2분에서는 액체 순환량 $1.43\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ reactor/hr}$ 에서는 $45\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$ 를 2.86 과 $3.72\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ reactor/hr}$ 에서는 각각 $49\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 와 $47\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 를 나타내어 액체 순환량의 변화에 대해 제거용량은 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

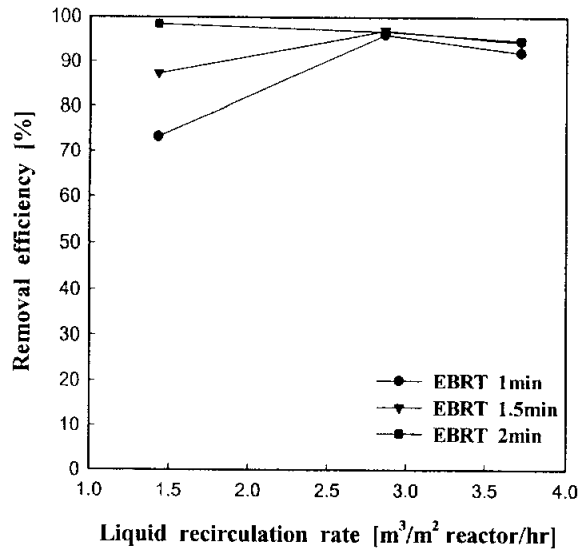


Fig. 26 Effect of liquid recirculation rate on removal efficiency at inlet concentration 200ppmv.

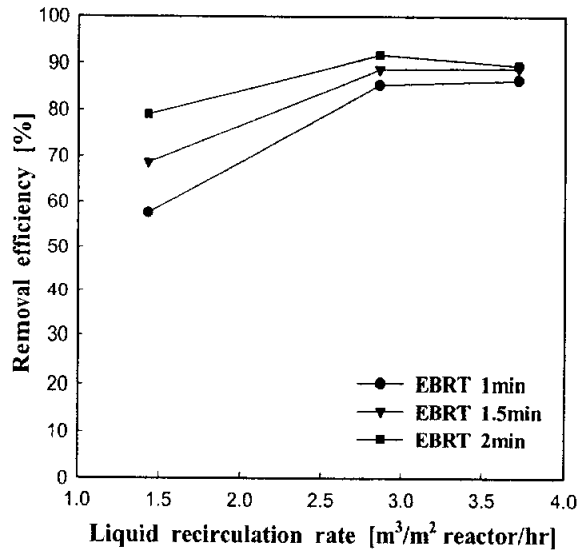


Fig. 27 Effect of liquid recirculation rate on removal efficiency at inlet concentration 400ppmv.

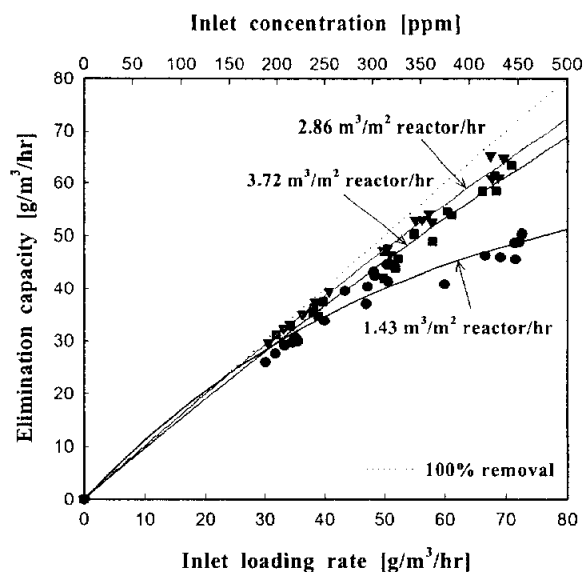


Fig. 28 Effect of inlet loading rate and liquid recirculation rate on the toluene elimination capacity at EBRT of 1.5min.

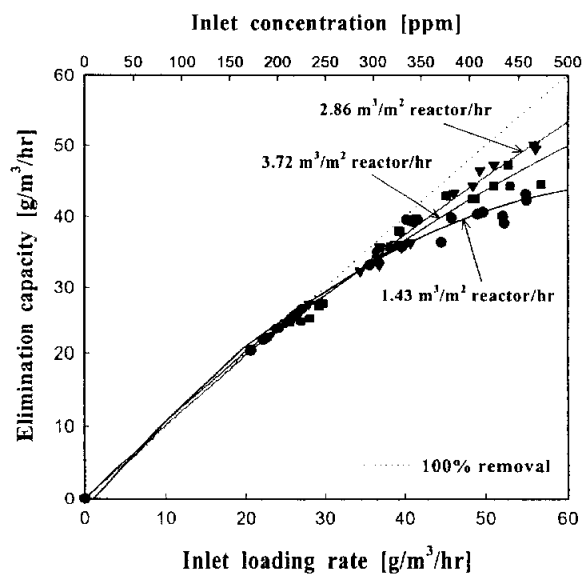


Fig. 29 Effect of inlet loading rate and liquid recirculation rate on the toluene elimination capacity at EBRT of 2min.

4.3 조업조건변화에 따른 압력강하

4.3.1 유입농도 및 체류시간 변화

압력강하는 VOCs를 함유한 가스를 층 내로 통과시키는데 필요한 송풍기의 에너지 양을 결정하는데 중요한 역할을 한다(Abumaizer *et al.*, 1998). Fig. 30은 운전시간에 따른 제거효율변화 및 압력강하의 변화를 나타낸 것이다. 운전시작 후 166일까지 압력강하는 $2\text{mmH}_2\text{O}$ 이내로 유지하였으며 제거효율은 90%이상 유지하였다. 170일 이후 압력강하는 $14\text{mmH}_2\text{O}$ 로 증가하였으며 제거효율은 60% 까지 감소하여 역세를 통하여 매디아 내에 생성된 과도한 미생물을 제거하였다.

역세조작은 반응기내에 매디아 충전층까지 물을 채운후 반응기 하부에서 air compressor 공기를 주입하여 매디아를 유동화시켰다. 역세 시간은 최초 1분간 매디아를 유동화시킨 후 하부로 충전층의 1/5의 물을 배출하고 다시 1분간 매디아를 유동화시킨 후 1/5의 물을 배출하는 방식으로 5번에 나누어 실시하였다. 역세 실시 후 압력강하는 $1\text{mmH}_2\text{O}$ 이하로 감소하였으며 12시간이 지난 후에 제거효율은 90%에 도달하였다.

압력강하의 증가에 따라 제거효율이 감소하는 이유는 미생물의 과도한 증식에 의해 매디아의 생물막 표면적을 감소시켰으며 층 내에 가스가 통과할 수 있는 공간이 폐쇄되어 channeling이 발생하고 이로 인하여 가스공급이 균일하게 공급되지 않아 톨루엔과 생물막 사이의 접촉시간이 감소하였기 때문으로 판단된다. 역세 후 빠른 시간내에 효율이 안정화된 이유는 매디아 표면의 과잉 미생물과 매디아 내의 공극을 폐쇄시키고 있는 미생물이 탈리되어 매디아에 부착되어 있는 생물막의 표면적이 증가되었고 층 내에 공극을 폐쇄시키고 있는 미생물이 제거됨으로써 층을 통과하는 실체류시간도 증가되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 31은 역세 전·후의 매디아 표면을 전자현미경(SEM) 사진으로 나타낸 것으로 사진에서 보는 바와 같이 역세 후에도 매디아의 표면에 많은 양의 미생물이 부착되어 있음을 알 수 있었다.

Fig. 32는 각 체류시간에서 유입농도에 따른 압력강하의 변화를 나타낸 것이다. 유입농도가 증가함에 따라 압력강하는 각각 $0.9\text{mmH}_2\text{O}$, $1.3\text{mmH}_2\text{O}$, $1.8\text{mmH}_2\text{O}$ 로 증가함을 보였으며 EBRT가 증가함에 따라 압력강하는 감소함을 보였다. Tang 등(1995)의 연구결과에 의하면 compost를 매디아로 사용한 biofilter의 경우 3개월

이후 압력강하가 40%이상 증가하였다고 보고하였는데 이러한 원인은 미생물 증가에 의한 층의 공극폐쇄에 기인하였다. 또한 정 등(2001)에 의하면 유입부하율이 증가함에 따라 압력강하가 증가한다고 발표하였는데 이는 유입부하율이 증가함에 따라 미생물 생성이 증가하기 때문에 압력강하 또한 증가한다고 하였다. 따라서 본 연구에서 유입농도가 증가함에 따라 압력강하가 증가하는 이유는 유입농도가 증가할수록 미생물의 증식에 의해 매디아 내의 공극과 층 내의 공극이 폐쇄되기 때문이며 EBRT가 증가할수록 압력강하가 감소하는 이유는 층 내를 통과하는 유속이 느려져 압력강하가 감소하는 것으로 판단되었다.

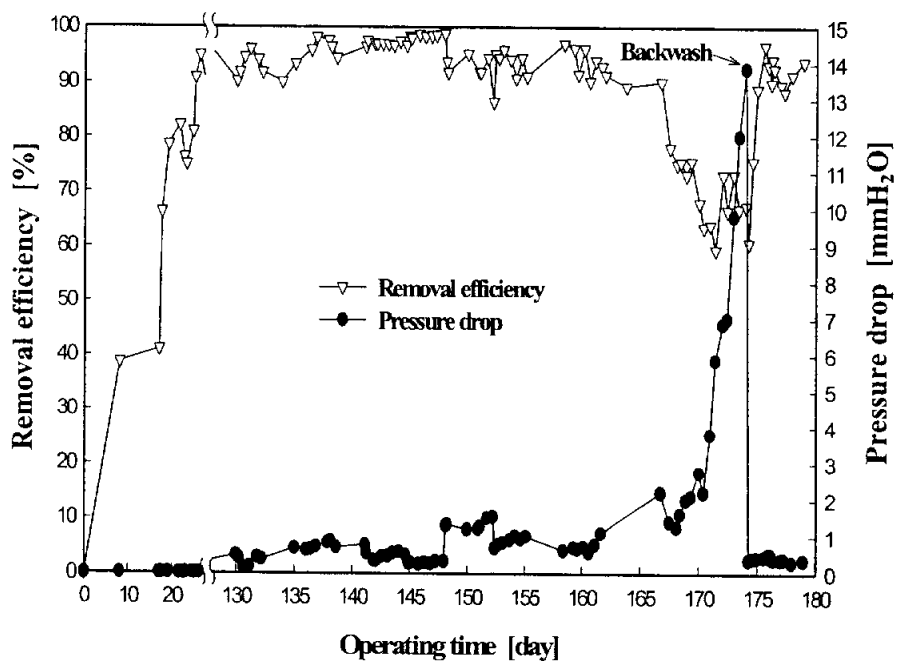
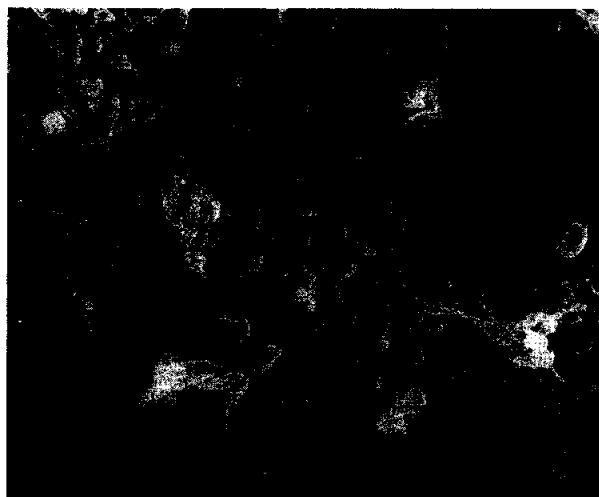


Fig. 30 Evolution of the removal efficiency and the pressure drop in the biotrickling filter vs. time.



(A)



(B)

Fig. 31 SEM images of biomass attached PE media before backwash(A) and biomass attached PE media after backwash(B) which taken from biotrickling filter.

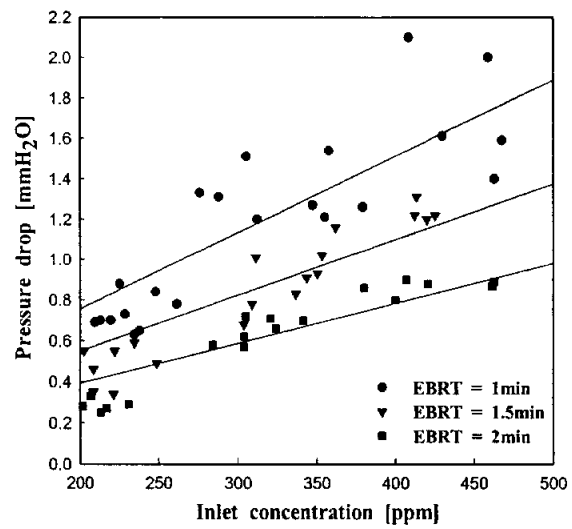


Fig. 32 Variation of pressure drop as a function of inlet concentration under different EBRT.

4.3.2 액체 순환량의 변화

Figs. 33, 34는 유입농도에 따른 액체 순환량 변화시 반응기 높이에 대한 압력강하 변화를 나타낸 것이다. 유입농도 200ppmv에서 액체 순환량 $1.43\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr일 때 압력강하는 $0.62\text{mmH}_2\text{O}$ 이나 $2.86\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr로 증가할 경우 압력강하는 $0.88\text{mmH}_2\text{O}$ 까지 증가하였으나 $3.72\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr로 증가할 경우 오히려 $0.76\text{mmH}_2\text{O}$ 로 감소하였다. 유입농도 400ppmv에서도 200ppmv일 때와 유사한 경향을 나타내는데 400ppm의 경우 액체 순환량이 $1.43\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr에서 $2.86\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr로 증가할 경우 압력강하는 $0.81\text{mmH}_2\text{O}$ 에서 $1.78\text{mmH}_2\text{O}$ 로 증가하였으며 $3.72\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr로 증가한 경우에는 $1.15\text{mmH}_2\text{O}$ 로 감소하였다. 따라서 액체 순환량이 증가할 경우 압력강하는 증가하며 $2.86\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr이상으로 공급시 다시 감소함을 알 수 있었다. 이는 액체 순환량이 증가할수록 생물막에 공급되는 영양분이 증가하기 때문에 이로 인해 생물막 형성이 증가되어 층 내의 공극을 감소시켜 압력강하가 증가하게 되나 더 많은 액체 순환량이 공급되면 전단력에 의해 생물막의 탈리가 일어나 매디아 내의 공극이나 층 내의 공극이 증가하여 압력강하가 감소하는 것으로 판단되었다.

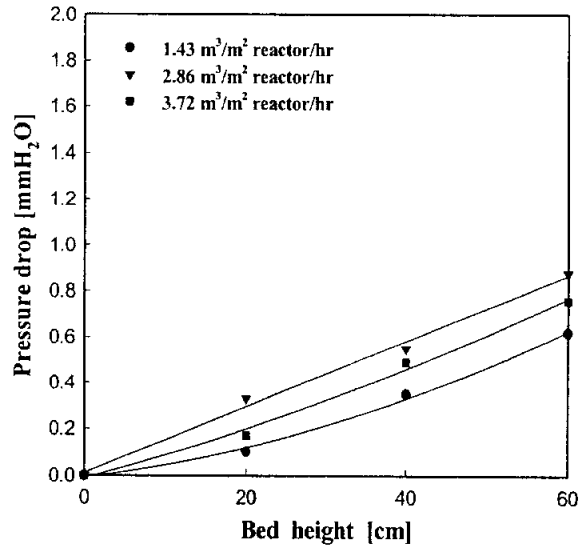


Fig. 33 Effect of bed height and liquid recirculation rate on pressure drop at inlet concentration 200ppmv and EBRT 1min.

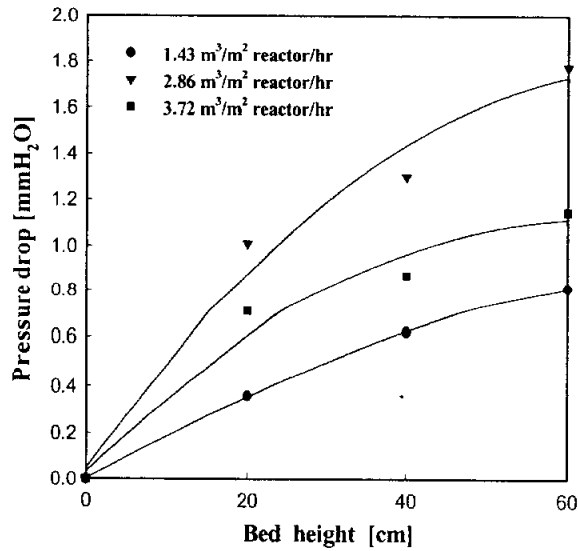


Fig. 34 Effect of bed height and liquid recirculation rate on pressure drop at inlet concentration 400ppmv and EBRT 1min.

5. 결 론

제올라이트를 함유한 PE 매디아를 biotrickling filter에 충전 후 기체상 톨루엔 제거실험을 행한 결과 다음과 같은 결론은 얻을 수 있었다.

1. 본 연구에 사용된 매디아는 polyethylene에 제올라이트를 혼합하여 제조 후 표면을 거칠게 하여 표면거칠기의 증가 및 표면의 제올라이트를 돌출시킴으로써 미생물의 부착 및 증식 뛰어났으며 다른 매디아와 비교하여 할 때 bulk density가 낮고 비표면적이 넓어 미생물이 부착 성장하기에 유리하며 SEM 사진을 통하여 미생물의 부착을 확인한 결과 표면거칠기와 표면에 돌출된 제올라이트에 의해 미생물의 부착 및 증식이 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.
2. 체류시간 1분에서 유입농도 200ppmv에서 530ppmv로 증가할 경우 제거효율은 98%에서 82%로 낮아지며, 유입부하량 $55\text{g/m}^3 \cdot \text{hr}$ 에서 $130\text{g/m}^3 \cdot \text{hr}$ 으로 증가할 경우 제거용량은 $55\text{g/m}^3 \cdot \text{hr}$ 에서 $107\text{g/m}^3 \cdot \text{hr}$ 증가하였으며 이를 통해 기존의 다른 매디아와 비교해볼 때 본 연구에 사용된 매디아가 우수한 성능을 가진다고 판단되었다. 또한 유입농도가 증가할수록 층 높이 40cm 지점 이상에서도 톨루엔의 제거가 일어나며, 층 높이 20cm 이상에서는 농도분포가 선형적인 형태를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 따라서 유입부하량이 증가함에 따라 생물막으로 전달되는 톨루엔의 양이 증가하여 제거용량은 증가하는 반면 생물막으로 전달되는 산소의 양은 제한되어 제거효율은 낮아지는 것으로 판단되었다.
3. 유입농도 200ppmv에서 체류시간이 1분에서 2분으로 증가할 경우 제거효율은 96%에서 98%로 증가하였으며 유입농도 300ppmv와 400ppmv에서도 각각 92%에서 96%로 85%에서 92%로 증가하였다. 또한 유입부하량과 제거용량과의 관계식을 1차식으로 나타내었을 때 체류시간이 증가함에 따라 톨루엔의 제거용량은 100% 제거직선에 근접함을 알 수 있었다.

4. 액체 순환량이 $1.43\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr에서 $3.72\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr로 증가함에 따라 제거효율은 증가 후 일정하게 유지되거나 다시 감소하는 경향을 보였으며, 제거용량은 $1.43\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr에서는 $65\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 에서 더 이상 증가를 보이지 않았다. 반면에 액체 순환량 2.86, $3.72\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr에서는 제거용량이 일정한 값으로 유지되지 않고 유입부하량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이는 액체 순환량이 증가할수록 생물막에 더 많은 영양분이 공급되어 생물막의 생성을 증가시켜 제거효율이 증가되나, 액체 순환량을 더 증가시키면 전단력에 의한 미생물의 탈리와 매디아 표면의 수층의 증가로 인해 물질전달저항이 증가하여 제거효율이 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

5. 180일 동안의 운전결과 166일까지 압력강하는 $2\text{mmH}_2\text{O}$ 이하로 제거효율은 90% 이상으로 유지하였음을 알 수 있었으며 170일 이후 압력강하가 $14\text{mmH}_2\text{O}$ 로 증가하였으며 제거효율은 60%까지 감소하였다. 이때 역세를 통하여 매디아에 생성된 과도한 미생물을 제거하였으며 역세 후 압력강하는 $1\text{mmH}_2\text{O}$ 이하로 감소하였고 12시간이 지난 후에 제거효율은 90%에 도달하였다. 또한 유입농도가 증가할수록 미생물의 증식이 증가되어 매디아 내의 공극과 층 내의 공극을 폐쇄시켜 압력강하가 증가하며 가스체류시간이 증가함에 따라 층 내를 통과하는 유속이 느려져 압력강하는 감소하는 경향으로 나타났다.

6. 액체 순환량이 증가할 경우 압력강하는 증가하나 $2.86\text{m}^3/\text{m}^2$ reactor/hr 이상에서는 다시 감소함을 알 수 있었다. 이는 액체 순환량이 증가할수록 생물막에 공급되는 영양분의 증가에 의해 생물막 형성이 증가되어 매디아 및 층 내의 공극을 감소시켜 압력강하가 증가되나 액체 순환량이 더 증가되면 전단력에 의해 생물막의 탈리가 일어나 매디아 및 층 내의 공극이 증가하여 압력강하가 감소되는 것으로 판단된다.

참고문헌

- Abumaizer R J, Kocher W, and E. H. Smith, "Biofiltration of BTEX contaminated air streams using compost-activated carbon filter media", *J. of Hazardous Materials*, **60**(2), pp.111-126(1998).
- Allison, D. G., and I. W. Sutherland, "The role of expolysacchrides in adhesion of freshwater bacteria", *J. Gen. Microbiol.*, **133**, pp.1319~1327(1987).
- Arcangeli, J. P., and E. Arvin, , "Modeling of toluene biodegradation and biofilm growth in a fixed biofilm reactor", *Wat. Sci. Tech.*, **26**, pp.617-626(1992).
- Atlas R. M., "Microbiology: Fundamentals and Applications", 2nd Ed., MacMillan Publish. Co. New York, pp.457(1988).
- Chantal Seignez, Anna Atti, Nevenka Adler, and Paul Péringer, "Effect of biotrickling filter operating parameters on chlorobenzene degradation", *J. Enviro. Eng.*, **128**(4), pp.360-366(2002).
- Chou, M. S., and F. L. Wu, "Treatment of toluene in an air stream by al biotrickling filter packed with slags", *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **49**, pp.386-398(1999).
- Chou, M. S., and J. J. Huang, "Treatment of methylethylketone in air stream by biotrickling filters", *J. Enviro. Eng.*, **123**(6), pp.569-576(1997).
- Clayton, G. D., "Clayton FE. Patty's industrial hygiene and toxicology", 3rd Ed., New York, John Willy & Sons, pp.3283-3291(1981).

- Cox H. H. J. and M. A. Deshusses, " The use of protozoa to control biomass growth in biological trickling filters for waste air treatment", In Proc. Air and Waste Manage. Assoc. 90th Annual Meeting and Exhibition, June 9-13, 1997, Nashville, TN, (1997).
- Cox H. H. J. and M. A. Deshusses, "Biomass control in waste air biotrickling filters by protozoan predation", *Biotechnol. Bioeng.*, **62**(2), pp.216-224(1999).
- Deheyder, B., Overmeire, A., Van Langenhove, H., and W. Verstraete, "Ethene removal from a synthetic waste gas using a dry biobed", *Biotechnology and Bioengineering*, **44**, pp.642-648(1994).
- Delhoménie, M. C., Bibeau, L., Bredin, N., Roy, S., Broussau, S., Brzezinski, R., Kugelmass, J. L., and M. Heitz, "Biofiltration of air contaminated with toluene on a compost-based bed", *Advances in Environmental Research*, **6**(3), pp.239-254(2002).
- Deshusses, M. A., Johnson, C. T., Hohenstein, G. A., and G. Leson, "Treating high loads of ethyl acetate and toluene in a biofilter", in Proceedings of the 90th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association, Air and Waste Management Association, Pittsburgh, PA.,(1997).
- Devinny, J. S., Deshusses, M. A., and T. S. Webster, "Biofiltration for Air Pollution Control", CRC Press LLC, Florida,(1999).
- Diks, R. M. M., Ottengraf, S. P. P. and A. H. C. Van den Oever, "The influence of NaCl on the degradation rate of dichloromethane by *Hyphomicrobium* sp.", *Biodegradation*, **5**, pp.129-141(1994).
- Don, J. A. and L. Feenstra, "Odour abatement through biofiltration", In

Symposium on Characterization and Control of Odoriferous Pollutants in Process Industries, Louvain-La Neuve, Belgium, April,(1984).

Farmer R. W., Chen J. S., Kopchynski D. M. and W. J. Maier, "Reactor switching : proposed biomass control strategy for the biofiltration process", In Biological Unit Process for Hazardous Waste Treatment, eds. R. E. Hincee, S. D. Sayles and R. S. Skeen, pp.243-248(1995).

Farmer, R. W., "Biofiltration: Process variables and optimization studies", MS thesis, University of Minnesota, Minn.,(1994).

Fatty, F. A., "Industrial hygiene and toxicology", VolII, N.Y., Interscience Publisher Ltd., pp.758(1949).

Fletcher, M. and G. I. Loeb, "The influence of substratum surface properties on the attachment of a marine bacterium", *J. of Collid Interface Sci.*, 3, pp.459~469(1976).

Ho, C. S., "An understanding of the forces in the adhesion of micro-organisms to surface", *Process Biochemistry*, pp.148~152(1986).

Holubar P., Andorfer C. and R. Braun, "Prevention of clogging in trickling filters for purification of hydrocarbon-contaminated air", In proc. 1995 Conference on Biofiltration, 5-6 Oct. pp.115-122(1995).

Jorio, H., Bibeau, L., Viel, G., and M. Hetiz, "Effects of gas flow rate and inlet concentration on xylene vapors biofiltration performance", *Chemical Engineering Journal*, 76(3), pp.209-221(2000).

Kennes, C. and F. Thalasso, "Review : Waste gas biotreatment technology", *J.*

Chem. Technol. Biotechnol., **72**(4), pp.303-319(1998).

Kida, K. Y. Morimura, Y. Sonada and T. Yanoh, "The importance of the surface charge on support media for microbial adhesion", *J. of Ferment. Bioeng.*, **73**(4), pp.323~325(1992).

Kinney, K. A., Chang, D. P. Y., Schroeder, E. D., and K. M. Scow, "Performance of a directionally-switching biofilter treating toluene contaminated air", In Proceedings of the 89th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association, Air and Waste Management Association, Pittsburgh, PA. (1996).

Kok, H. J. G., "Bioscrubbing of air contaminated with high concentrations of hydrocarbons", in *Biotechniques for Air Pollution Abatement and Odour Control Policies*, eds. Dragt, A. J. and van Ham, J., Elsevier Science, Amsterdam, pp.77(1992).

Leson, G., and A. M. Winer, "Biofiltration : An innovative air pollution control technology for VOC emissions", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**(8), pp.1045-1054(1991).

Leson, G., Charvira, R., Winer, A. M., and D. S. Hodge, "Experiences with a full-scale biofilter for control of ethanol emissions", In proceedings of the 1995 Air & Waste Management Association, 88th Annual Meeting&Exhibition, San Antonio, TX, USA, pp.18-23(1995).

Marshall, K. C., Stout R., and T. Mitchell, "Mechanism of the initial events in the sorption of marine bacteria to surface", *J. Gen. Microbiol.*, **68**, pp.337~348(1971).

- McCabe, W. L., Smith, J. C., and P. Harriott, "Unit Operation of Chemical Engineering", fifth edition,
- Mpanias, C. J. and B. C. Baltzis, "An experimental and modeling study on the removal of mono-chlorobenzene vapor in biotricklin filters", *Biotechnology and Bioengineering*, **59**(3), pp.328-343(1998).
- Mpanias, C. J., and B. C. Baltzis, "Biocatalytic removal of mono-chlorobenzene vapor in trickling filters", *Catalysis Today*, **40**(1), pp.113-120(1998).
- Ottengraf, S. P. P., "Biological systems for waste gas elimination", *Trends Biotechnol.*, **5**, pp.132-136(1987).
- Ottengraf, S. P. P., "Kinetics of Organic Compound Removal from Waste Gases with a Biological Filter", *Biotechnology and Bioengineering*, **25**, pp.3089-3102(1983).
- Ottengraf, S. P. P., Meesters, J. J. P., Van der Oever, A. H. C., and H. R. Rozem, "Biological elimination of volation of volatile xenobiotic compounds in biofilters", *Bioprocess Eng.*, **1**, pp.61-69(1986).
- Pedersen, K., "Biofilm development on stainless steal and PVC surface in drinking water", *Wat. Res.*, **24**(2), pp.239~244(1990).
- Pringle, J. H. and M. Fletcher, "Influence of substratum and adsorbed macromolesules on bacterial attachment to surface", *Appl. Environ. Microbiol.*, **51**(6), pp.1321~1325(1986).
- Schönduve P., Sàra M. and A. Friedle, "Influence of physiologically relevant parameters on biomass formation in a trickle bed bioreactor used for waste

- gas cleaning", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **45**, pp.286-292(1996).
- Sitting, M., "Handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens", 2nd Ed., Noyes Publications, Park Ridge, N.J., pp.868-870(1985).
- Smith F. L., Sorial G. A., Suidan M. T., Breen A. W., Biswas P. and R. C. Brenner, "Development of two biomass control strategies for extended, stable operation of highly efficient biofilters with high toluene loadings", *Environ. Sci. Technol.*, **30**(5), pp.1744-1751(1996).
- Sorial G. A., Smith F. L., Suidan M. T. and P. Biswas, " Evaluation of trickle bed biofilter media for toluene removal", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **45**, pp.801-810(1995).
- Sorial, G. A., Smith, F. L., Suidan, M. T., Pandit, A., Biswas, P., and R. C. Brenner,, "Evaluation of trickle bed air biofilter performance for BTEX removal", *J. Environmental Engineering*, **123**(6), pp.530-537(1997).
- Tang, H. M., and S. J. Hwang, "Biofiltration of waste gas containing triethylamine", *J. of the Chin. I. Ch. E.*, **26**(5), pp.245-252(1995).
- Thalasso, F., Ancia, R., Willocx, B., L'Hermite, Ph., Naveau, H. and E. J. Nyns, "The "Mist-Foam" concept : a concept for biological treatment of gaseous organic compounds", In characterisation and control of odours and VOC in the process industries", eds S. Vigneron, J. Hermia & J. Chacuki, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp.419-429(1993).
- Thalasso, F., Naveou, H. and E. J. Nyns, "Effect of dry periods in a "Mist-Foam" bioreactor designed for gaseous substrate", *Env. Technol.*, **17**, pp.909-913(1996).

- Van Groenestijin, J. W., Harkes, M., Cox, H., and H. Doddema, "Ceramic materials in biofiltration", Proc., 1995 Conf. on Biofiltration, eds. D. S. Hodge and F. E. Reynolds Jr., pp.317-324(1995).
- Verschuere, K., "Handbook of environmental data on organic chemicals", 2nd Ed., Van Nostrand Reinhold Company Inc.,(1983).
- Wanner, O., Cunningham, A. B., and R. Lundman, "Modeling biofilm accumulation and mass transport in a porous medium under high substrate loading", *Biotechnology and Bioengineering*, **47**, pp.703-712(1995).
- Warren J. Swanson, "Biofiltration : Fundamentals, Design and Operations, Principles, and Applications", *J. Environ. Engineer.*, **123**(6), pp.538-546(1999).
- Weber F. J. and S. Hartmans, "Prevention of clogging in a biological trickle-bed reactor removing toluene from contaminated air", *Biotechnol. Bioeng.*, **50**(1), pp.91-97(1996).
- Zilli, M., Converti, A., Lodi, Z., Del Borghi, M., and G. Ferraiolo, "Phenol Removal From Waste Gases with a Biological Filter by *Pseudomonas Putida*", *Biotechnol. Bioeng.* **41**, pp.693-699(1993).
- Zilli, M., Palazzi, E., Sene, L., Converti, A., and M. D. Borghi, "Toluene and styrene removal from air in biofilters", *Process Biochemistry*, **37**(4), pp.423-429(2001).
- 김경호, "VOC 처리용 Biofilter를 위한 Filter Media들의 성능비교", 동국대학교 화학공학과 석사학위논문,(1999).

- 남궁완, 박준석, “가솔린 휘발가스제거를 위한 퇴비 바이오필터의 체류시간 및 충전깊이의 영향”, *폐기물자원화*, 8(3), pp.124-130(2000).
- 남궁완, 박준석, 이노섭, “바이오필터 기술의 원리와 적용에 관한 고찰”, *J. of KOWREC*, 8(1), pp.60-68(2000).
- 문철현, “Styrene 제거를 위한 고효율 biotrickling filter system의 개발”, 부산대학교 화학공학과 석사학위논문,(2003).
- 박영석, 서정호, 송승구, “담체의 소수성과 표면거칠기가 미생물 부착에 미치는 영향”, *한국환경과학회지*, 6(6), pp.689~696(1997).
- 서석호, 배준석, 김경옥, 원양수, Marc A. Deshusses, “생물살수여과법을 이용한 공기중 휘발성 유기물질 제거”, *Environmental Research*, 21(2), pp.45-58(2002).
- 유영석, “생물학적 악취처리시스템의 설계 및 운전”, *건설기술정보*, 176, pp.16~19(1998).
- 임재신, “Biological Trickling Filter를 이용한 VOCs 처리에 있어서 공기비용 역세척에 의한 잉여미생물 제거”, 한국과학기술원 토목공학과 박사학위논문,(2000).
- 정영도, 이면주, “미생물막을 이용한 VOCs 제거에 관한 연구”, *한국폐기물학회지*, 18(2), pp.1997-202(2001).
- 하태욱, 최상준, “악취 및 VOCs 제거를 위한 biofilter 기술”, *J. of Environ. Sci.*, 14, pp.14-23(2000).