

화산석을 담체로 한 Biofilter에서 황화수소 제거 특성

이민규[†] · 빈정인* · 이병헌* · 김종균** · 최 혁*** · 권성현****

부경대학교 화학공학부, *환경시스템공학부, **식품생명공학부

***조이엔텍(주)

****경상대학교 토목환경공학부(해양산업연구소)

(2001년 4월 19일 접수, 2001년 5월 21일 채택)

Removal Characteristics of Hydrogen Sulfide in the Biofilter Packed with Volcanic Rock (Scoria)

Min-Gyu Lee[†], Jung-In Bin*, Byung-Hun Lee*, Joong-Kyun Kim**,
Hyeok Choi*** and Sung-Hyun Kwon****

Division of Chemical Engineering, *Division of Environmental System Engineering, and
**Division of Food and Life Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

***JOY ENTECH Co. Ltd., Busan 608-739, Korea

****Institute of Marine Industry, Department of Marine Environmental Engineering, Gyeongsang National University,
Gyeongnam 650-160, Korea

(Received 19 April 2001; accepted 21 May 2001)

요 약

생물학적 탈취법은 에너지절약과 이울러 유지관리가 용이하여 기존의 물리화학적 처리법에 대한 대체 방법으로 주목을 끌고 있다. 화산석과 *Bacillus* sp.가 충전된 바이오필터를 이용하여 H₂S 제거에 대한 유입농도와 공탁접촉시간(EBCT, Empty Bed Contact Time)의 영향을 평가하고 최대제거용량 산정을 위한 다양한 실험을 수행하였다. 화산석 입자 크기가 5.6-10 mm 인 경우에 0.25 m/s의 유속에 대해 13.4 mmH₂O/m의 압력손실이 측정되었다. 화산석과 *Bacillus* sp.를 사용한 바이오필터는 유입농도 250 ppmv에서 EBCT 8.2-60 sec의 범위에서 99% 이상의 안정된 제거효율을 유지하였다. 또한 체류시간을 5.5 sec로 감소시킨 결과 H₂S 제거효율은 약 10% 감소하였고 이때의 H₂S 제거용량은 254 g-H₂S/m³/hr로 산정되었다. 일정한 유입 유량 15.2 L/min(선속도는 0.04 m/sec)의 조건에서 유입농도가 30-1,100 ppmv의 경우 H₂S 제거효율은 99.9% 이상이었다.

Abstract – Biological deodorization receives attracting attention as an alternative method to physical and chemical treatment, mainly because of its energy-saving and easy maintenance features. A biofilter packed with scoria, and inoculated with *Bacillus* sp. as H₂S oxidizer was used to remove hydrogen sulfide in the air stream. Various tests have been conducted to evaluate the effect of H₂S inlet concentration and EBCT (Empty Bed Contact Time) on H₂S elimination, and to determine the maximum elimination capacity. The pressure drop in the biofilter packed with particles of size range from 5.6 to 10 mm was 13.4 mmH₂O/m at a representative gas velocity of 0.25 m/s. Biofilter showed the stable removal efficiencies of over 99% under the EBCT range from 8.2 to 60 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 the H₂S elimination capacity was 254 g-H₂S/m³/hr. The removal efficiencies of over 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 (linear velocity, 0.04 m/sec).

Key words: Hydrogen Sulfide, Odor, Biofilter, Scoria, *Bacillus* sp.

1. 서 론

황산염 환원세균에 의해 황산염이 환원됨으로써 생성되거나 또는 메티오닌, 시스테인, 시스틴과 같은 황 함유 아미노산의 혐기성 분해에 의해 생성되는 황화수소는 짙은 달걀 냄새를 내는 무색의 유독가스이며,

하·폐수처리장과 같은 환경기초시설 뿐만 아니라 산업현장 주변에서 발생되는 대표적인 악취물질 중의 하나로 알려져 있다[1].

악취처리방식으로는 흡수법, 흡착법, 직접연소법, 촉매산화법, 마스크법 등을 많이 사용하고 있으나 낮은 처리효율, 고비용, 설치면적의 방대함 등의 문제점들이 발생되고 있다[2]. 이러한 기존 악취처리방식의 문제점들을 보완하는 많은 연구가 진행되어 왔으며 최근에는 미생물을 이용한 오염물질의 저감에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 악취제

[†]E-mail: mglee@pknu.ac.kr

거에 사용되는 바이오필터(biofilter)는 그 응용원리에 있어서 폐수의 생물학적 처리 및 오염된 토양의 정화에 쓰이는 것과 유사한 것으로 1923년 H_2S 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 해야 하는 잔류물이 없는 이유로 그 이용 폭을 넓혀 나가려는 노력을 경주하고 있어 유망기술로 알려져 있다[2, 3].

토양층(soil bed)은 대표적인 생물탈취기술로서 널리 사용되어 왔으나 충전재료로서 토양을 사용하고 있어 낮은 통과유속으로 인해 넓은 부지가 필요하고 압밀에 의한 압력손실의 증가와 함께 pin holes, air channel 형성 등의 문제점이 많이 지적되어 왔다[1]. 퇴비나 펄트는 재료구입의 용이성, 저렴한 가격, 우수한 제거효율이 인정되어 많은 연구자들에 의해서 충전담체로 이용되었다[4, 5]. 그러나 이러한 유기성 재료들은 재료자체가 분해되면서 압력손실의 증가와 함께 탈취를 위한 유효체적의 감소 및 동력비의 증가요인이 되므로 bulking agent의 사용이 불가피하다는 단점을 안고 있다[6]. 따라서, 1990년대 후반에는 슬래그, 세라믹, 특수스폰지 등 무기성 재료를 탈취용 담체로 많이 사용하고 있는 것으로 보고되고 있다[2].

Biofilter의 수행 특성을 해석하고 설계 기준을 작성함에 있어서 몇 가지 biofiltration model이 개발되어 사용되고 있다. 1986년 Ottengraf[7]에 의해 제안된 model은 매우 간단하게 해석해를 얻을 수 있어 실험실 규모 실험자료의 검증이나 실제적인 pilot 규모 biofilter 장치의 설계에 사용되고 있다. Zarook 등[8]은 Ottengraf의 모델을 확장하여 단일 VOC에 대한 정상상태 biofiltration model을 제시한 바 있으며, 이후 정상상태 모델을 biofilter의 동적특성을 기술하는데 확장하였다.

본 연구에서는 충전담체로 제주도 화산석, 탈취 미생물 균주로 *Bacillus* sp.를 채택한 biofilter를 이용하여 대표적인 악취 유발물질 중의 하나인 황화수소에 대한 제거 특성을 살펴보고자 하며, 유입농도 및 유입유량의 변화에 따른 제거효율의 영향 및 최대 제거용량 등을 평가하였다. 또한 Ottengraf에 의해 제안된 모델을 사용하여 황화수소 분해속도를 검토하였다.

2. 재료 및 실험방법

본 연구에 사용된 실험장치는 가스유입부, 생물탈취탑, nutrient 순환부로 구성되어 있으며, Fig. 1에 장치의 모식도를 나타내었다. 먼저 가스유입부는 air pump를 이용하여 실내공기를 증습기로 공급하여 증습된 후 혼합기에서 H_2S 가스(>99%)와 일정 비율로 혼합되도록 하여 생물탈취탑 상부로 공급하였다. 증습기는 일반적으로 가장 중요한 전처리 장치로서 유입가스의 증습과 더불어 온도조절과 분진제거의 기능을 수행한다. 증습기는 원형아크릴관에 플라스틱 여재를 충전하여 증습효율을 증가시키도록 하였으며, 반응기내의 습도는 상대습도로 95% 이상이 유지되도록 하였다. 생물탈취탑은 내경 9 cm, 높이 150 cm의 아크릴관에 화산석을 충전하였으며, 충전된 화산석에 *Bacillus* sludge를 접종하였다. 화산석은 일정 크기의 입경을 가지는 것을 체분리하여 충전하였으며, 충전높이는 120 cm로 하였다. 이때 충전공극률은 약 50%로 측정되었다. *Bacillus* sludge는 3일 동안 탈취탑에 순환시켜 충전담체에 미생물이 부착되도록 하였다. 또한 탈취탑 상부로부터 nutrient를 공급하였으며, 하부로 드레인수를 배출하였다. 공급된 영양물질은 yeast extract 2 g/L, KH_2PO_4 2 g/L, K_2HPO_4 2 g/L, NH_4Cl 0.5 g/L, KNO_3 0.5 g/L, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5 g/L, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.05 g/L, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.03 g/L, EDTA 0.02 g/L로 구성되었다. 탈취탑에는 일정 간격으로 가스와 담체 시료채취구를 설치하였다. 탈취탑의 운전은 악취가스와 nutrient가 생물탈취탑의 상부로 유입되는 하향류 시스템으로 운전하였다.

H_2S 가스는 검지관(GASTEC, Japan)을 이용하여 충전 높이별 시료 채취구로부터 직접 분석하였으며, 메틸렌블루법(대기오염 공정시험법)과 FPD가 장착된 Gas Chromatography(HP6890, USA)를 이용하여 대

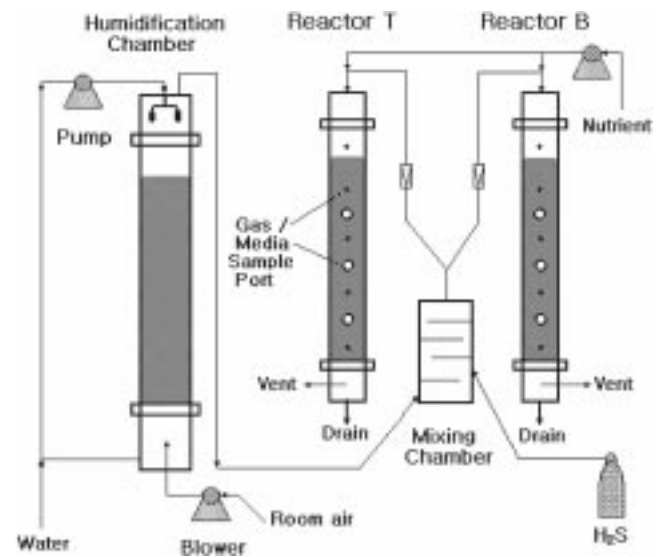


Fig. 1. Schematic diagram of the biofilter.

조 분석하였다. 드레인수의 pH 및 SO_4^{2-} 에 대한 분석은 각각 pH-meter (ORION, 420A)와 Ion Chromatography(DX-120, U.S.A.)를 이용하였다. 생물탈취탑의 압력손실은 Manometer(DWER, U.S.A.)를 이용하여 주기적으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 충전담체의 물리적 특성 및 압력손실

Biofilter 충전담체로서 유기성 담체 이후에 폴리우레탄과 같은 고분자 합성물질, 고로슬래그와 같은 무기성 폐자원, 구조토나 fly ash와 같은 세라믹 등이 개발되고 있다. 특히 황화수소 등 생성물로서 산이 형성되는 경우 내산성 재질을 선정하여야 한다[9].

본 연구에서 담체로 사용한 제주도 화산석은 기공률이 크고 적당한 강도를 지녀 여재[10] 또는 증습속 흡착제[11] 등의 연구에 사용되고 있다. 화산석의 물리·화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. 화산석의 주요 구성 성분은 Si, Al, Fe이며, 상대적으로 macro-pore가 잘 발달되어 있어 표면적이 넓은 특성을 가진다. 또한 충전밀도와 밀도가 비교적 낮은 뿐만 아니라 약 47%의 함수율을 가지는 것으로 나타났다. 이러한 특성들은 화산석의 충전담체로서의 가능성을 제시하고 있다[12, 13].

담체를 생물탈취탑에 충전하는 경우 담체 자체가 가지는 압력손실은 동력비와 가스화산 및 제거효율에 영향을 미치므로 중요한 설계인자가 된다. 또한 운전 중인 biofilter의 경우 미생물이 부착됨에 따라 압력손실이 증가할 것이며, 미생물의 과다 성장에 의한 clogging 등과 같은 문제가 발생되기도 한다. 또한 수분이 과포화된 담체의 경우 압력손실이 급격히 증가할 수 있다[9, 14].

충전담체 자체가 가지는 압력손실을 검토하기 위하여 표준체로 체분리하여 입경 크기에 따라 4개의 그룹으로 분류한 화산석을 직경 5 cm, 높이 70 cm의 원형아크릴관에 55 cm의 높이로 충전하여 압력손실을 측

Table 1. Physical and chemical characteristics of scoria

Items	Value
Chemical composition	$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ (wt 70-77%)
Surface area(m^2/cm^3)	148
Density(g/cm^3)	1.49
Packing density(g/cm^3)	0.8
Moisture content(%)	46.52

Table 2. Particle size range and void volume ratio of each group

Group	A	B	C	D
Particle size(mm)	10-5.6	5.6-3.35	3.35-2	2-1
Void volume ratio	0.52	0.52	0.50	0.42

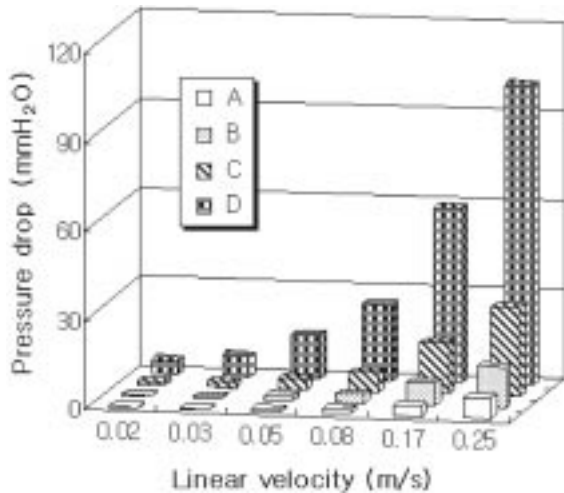


Fig. 2. Pressure drop as a function of gas velocity with respect to various particle sizes(at 50 cm bed depth).

정하였다. Air pump를 이용하여 실내공기를 반응기 내로 공급하였으며, 유량은 보정된 유량계를 이용하여 조절하였다. 화산석 입경과 유입가스의 선속도에 따른 압력손실의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 입경이 큰 그룹 A의 경우 유입 선속도가 증가하여도 압력손실은 크게 변하지 않지만, 반대로 입경이 작은 그룹 D의 경우 유입 선속도의 증가에 대해 급격한 압력손실의 증가를 나타내었으며 이는 다른 연구결과와 일치함을 알 수 있다.

예를 들어, 유입 선속도 0.02 m/s에서는 화산석 입경 크기와 무관하게 모두 5 mmH₂O 이하로 낮게 측정된 반면에 최대 유입 선속도인 0.25 m/s에서는 입경이 5.6-10 mm인 경우 7 mmH₂O로 별 차이가 없었으나 입경이 1-2 mm인 경우 약 15배 높은 101 mmH₂O로 크게 증가하는 값을 나타내었다. Yang과 Allen[1]의 보고에 의하면 compost를 담체로 한 경우 유입 선속도 0.03 m/s에서 500-1,000 Pa/m의 압력강하가 관찰되었다.

화산석은 황화수소 제거시 발생하는 황산에 의해 녹지 않고 비교적 발달된 기공과 높은 공극률을 가지며, 화산석을 담체로 한 경우 비교적 낮은 압력손실을 나타냄으로써 고유량의 폐가스 처리시 압력손실에 의한 문제는 없을 것으로 사료된다. 또한 실험결과에 의하면 입경이 10 mm 이상인 경우 유입 선속도의 증가에 대한 압력손실 변화가 거의 없으므로 본 연구에서는 12-17 mm의 입경을 갖는 화산석을 탈취탑의 담체로 선정하였다.

3-2. Bacillus sludge의 황산화 특성

황화수소에 대한 분해 특성을 갖는 미생물의 종은 *Thiobacillus* sp., *Xanthomonas* sp., *Pseudomonas putida* 등 다양한 것으로 보고되고 있다[15]. 본 연구에서 탈취균주로 사용된 *Bacillus* sludge의 황산화 특성을 회분식 실험을 통하여 알아보았다.

먼저 티오황산나트륨 3 g/L를 추가한 nutrient 배지에 *Bacillus* sludge를 주입하여 30 °C, 150 rpm의 조건으로 shaking incubator에서 실험하였다. SO₄²⁻와 S₂O₃²⁻ 농도 및 pH와 OD(660 nm) 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 황산화는 초기에 지체기를 가지면서 6일 이상 계속 진행되었으며, 황산화의 결과로 생성되는 황산이온으로 인해 pH는 4까지 감소하였다.

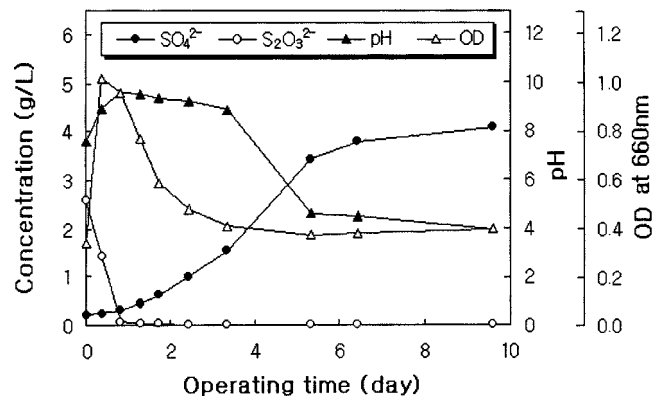


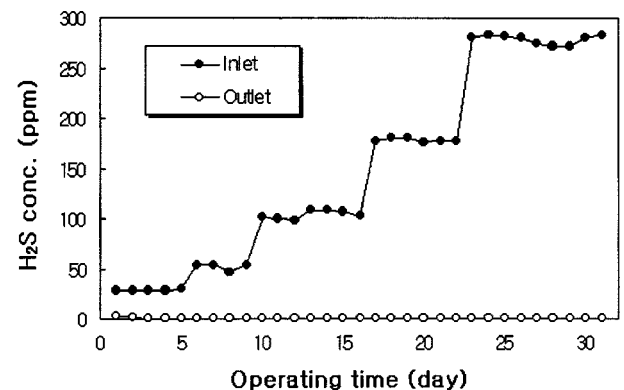
Fig. 3. Growth and sulfur oxidation patterns.

초기 OD의 급격한 증가가 나타났으나 점차로 감소하는 현상을 나타내었다. 일반적으로 황산화 균주로 널리 알려져 있는 *Thiobacillus* sp.의 경우 상당히 빠른 황산화 속도를 가지는 것으로 알려져 있으며, Cha 등 [6]에 의하면 *Thiobacillus* sp.를 사용한 실험결과 약 3.6 g/L의 티오황산을 초기에 첨가한 경우 약 2-3일만에 산화되었다.

3-3. 유입농도 변화에 따른 제거 특성

일반적으로 biofilter는 수백 ppm 이하의 중·저농도의 폐가스 처리에 효과적이며, 다른 처리방법에 비해 경제적이다 할 수 있다. 따라서 황화수소 유입농도에 대한 처리특성을 파악하고 그에 따른 제거용량을 산정하는 것은 biofilter의 설계에 있어서 반드시 고려되어야 할 중요한 인자 중 하나이다.

따라서 본 연구에서는 저농도 조건과 고농도 조건으로 나누어 그에 따른 제거특성을 살펴보았다. 먼저 저농도 조건은 운전 초기에 유입유량을 7.6 L/min(선속도 0.02 m/s, EBCT 60 sec)으로 일정하게 유지한 조건에서 실시하였으며, 충전된 화산석 담체에 *Bacillus* sludge를 주입한 후 유입농도를 30 ppm으로 공급하였을 때 초기에 약 73%의 제거효율을 나타내었으나, 미생물이 순응된 3일 후에는 유출가스 내에 황화수소가 검출되지 않았다. 단계적으로 유입농도를 280 ppm까지 증가시킨 결과 지속적으로 100%의 제거효율을 얻을 수 있었다(Fig. 4). 유입유량을 15.2 L/min(선속도 0.04 m/s, EBCT 30 sec)으로 2배 증가시킨 조건에서 황화수소의 유입농도를 400-1,500 ppm의 범위로 증가시키면서 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 유입농도가 400, 600, 800, 1,100 ppm인 경우에 대해서는 저농도 조건과 동일하게 유입농도의 증가와 무관하게 유출가스 내의 황화수소가 검출되지 않았으며 제거효율은 99.9% 이상을 유지하였다. 또한 유입농도가 1,300 ppm과 1,500 ppm인 경우에는 각각

Fig. 4. Removal pattern of H₂S with inlet concentration of 30-280 ppm.

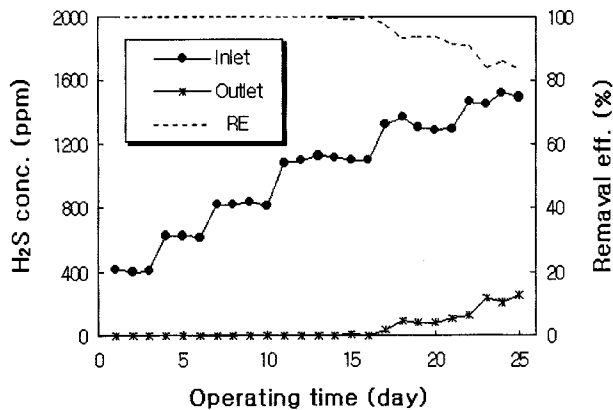


Fig. 5. Removal pattern of H_2S with inlet concentration of 400-1,500 ppm.

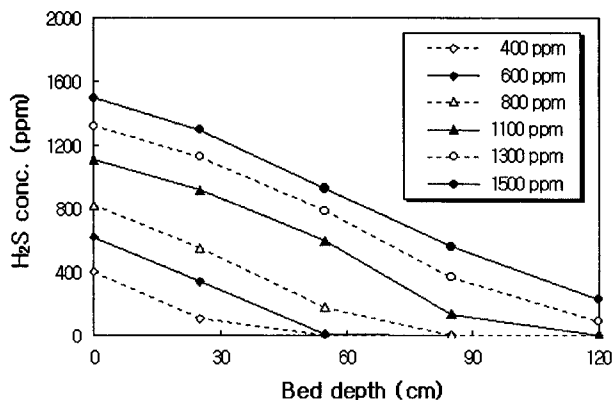


Fig. 6. H_2S concentration profiles with the different inlet concentration and bed depth.

93%와 85%의 제거효율을 나타내었으며, 유입농도 변화 실험에서의 최대제거용량은 유입부하량 $300 \text{ g-}H_2S/m^3 \cdot \text{hr}$ (1,500 ppm)에 대해 $254 \text{ g-}H_2S/m^3 \cdot \text{hr}$ 로 산정되었다.

Fig. 6은 H_2S 유입농도 변화에 대한 실험결과를 층높이별로 나타낸 그림이다. 그림에서 층높이 '0 cm'는 유입지점을 나타내며, 층높이 '120 cm'는 유출지점을 의미한다. 먼저 600 ppm 이하인 경우 층진깊이가 55 cm인 반응기의 중간부 이전에 완전 제거됨을 알 수 있었으며, 반대로 높은 유입농도 조건에서는 층진 깊이별 제거되는 H_2S 의 농도가 거의 일정하여 직선적인 감소를 나타내었는데, 이는 반응기가 전체적으로 효율적으로 이용됨을 알 수 있었다.

추가적으로 갑작스런 농도 변화에 대한 제거효율의 회복특성을 알아보기 위해 200 ppm의 저농도 조건에서 5일간, 10,000 ppm 이상의 고농도 조건에서 5시간 운전한 후 각각 1,100 ppm으로 유입농도를 조절하여 운전한 결과 대체로 2-3일 후에 제거효율이 회복되었다.

Yang과 Allen[1]에 의하면 compost를 담체로 하는 biofilter에서 H_2S 유입농도 5-2,650 ppm인 경우에 99.9% 이상의 제거효율이 관찰되었으며, 다공성세라믹을 이용한 황화수소 제거실험을 한 Park 등[2]의 연구 결과에 따르면 전체적으로 109-3,841 ppm의 유입농도범위에서 99% 이상으로 처리가 가능한 것으로 보고하고 있다. 본 연구의 실험 결과에서는 저농도뿐만 아니라 고농도까지 비교적 넓은 범위의 황화수소 농도 조건에서 효과적인 제거가 가능하였으며, 단계적인 농도 증가에 대한 미생물의 저해효과 없이 안정적 처리가 가능함을 알 수 있었다. 또한 급격한 농도변화에 대해 제거효율이 단기간 내에 회복됨으로써 어느 정도 충격부하에 안정적으로 처리할 수 있을 것으로 사료된다.

3.4. EBCT 변화에 따른 제거 특성

유입부하량은 농도와 유량의 함수이며, 유량은 체류시간으로 나타내어진다. 따라서 유입농도와 더불어 체류시간은 biofilter의 설계 및 운전에서 중요한 인자이다.

황화수소 제거에 대한 EBCT의 영향을 살펴보기 위해 유입농도를 250 ppm의 일정 조건에서 유입유량을 단계적으로 증가시키는 방법으로 실험을 수행하였다. Biofilter에서 체류시간은 일반적으로 공급점촉시간(EBCT)으로 표현된다. HRT(Hydraulic Retention Time)는 충진재의 종류와 충진방법에 따라 체류시간이 달리 나타남으로써 서로 다른 biofilter 및 다른 조건에서 운전되는 동일한 biofilter의 비교시에는 HRT보다 EBCT가 효과적이다. EBCT 60, 30, 20, 15, 11, 8, 5.5 sec의 조건에서 운전한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 EBCT 11 sec까지는 99.9% 이상의 제거효율을 보였으며, EBCT 8 sec와 5 sec에서는 각각 98%와 90%의 제거효율을 나타내었다.

토양탈취의 경우 EBCT 60 sec 이하에서 가스통풍이 방해되어 탈취가 불가능하며, peat moss를 담체로 하는 경우 18 sec에서 제거효율이 50%까지 저하되지만, 본 연구 결과 화산석을 담체로 할 경우 EBCT 8 sec 이상에서 98%보다 높은 제거효율을 얻었으며, 단계적인 EBCT 감소에 대해 안정된 처리효율을 가짐으로써 빠른 순응속도를 가짐을 알 수 있다. 따라서 고유량의 폐가스를 효과적으로 처리할 수 있으며, 장치의 소형화 또한 가능할 것으로 사료된다. EBCT 5 sec에서 약 10% 정도 제거효율이 감소하는 것은 탈취탑 내부 빠른 선속도에 의한 황화수소의 기상에서 미생물이 존재하는 액상으로의 제한된 확산의 결과로 사료된다.

Fig. 8과 9는 탈취탑의 충진깊이 55 cm의 중간부와 120 cm의 유출부에서의 황화수소에 대한 제거효율과 제거용량을 각각 나타낸 그림이다. Yang과 Allen[1]의 연구 결과에 의하면 compost의 경우 최대 제거용량

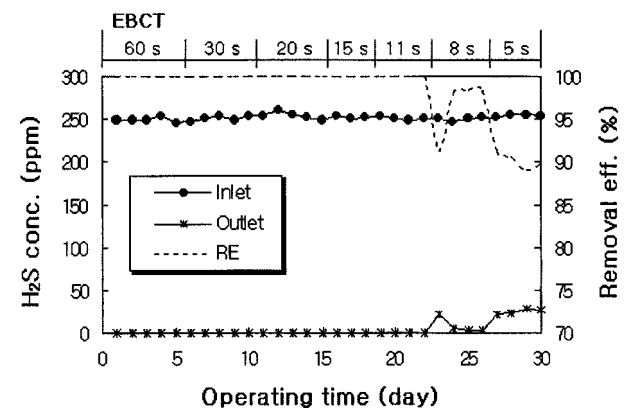


Fig. 7. H_2S removal patterns with the different EBCT.

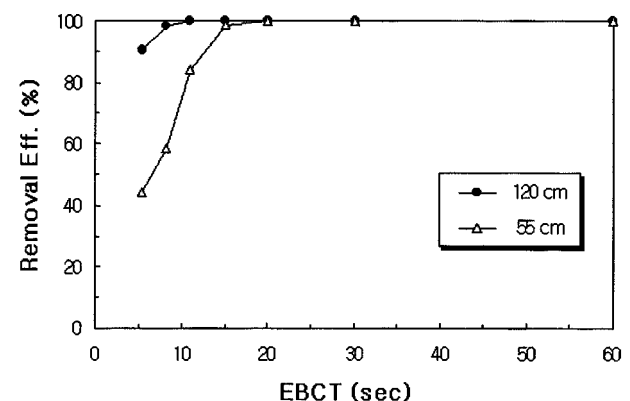


Fig. 8. Removal efficiency profiles with the different EBCT.

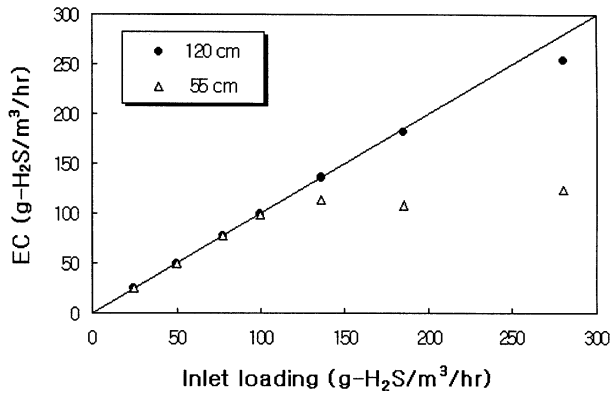
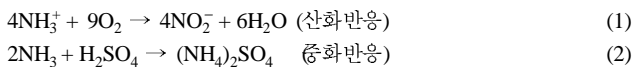


Fig. 9. Relation between inlet loading and elimination capacity with the different EBCT.

이 130 g-H₂S/m³/hr인 반면에 본 연구에서 EBCT 변화에 의한 화산석 담체 biofilter의 최대 제거용량은 유입부하량 282 g-H₂S/m³/hr에서 약 254 g-H₂S/m³/hr로 산정되었다. 이는 유입농도 변화 실험에서와 같은 결과를 얻었다.

3-5. 기상 암모니아 유입에 따른 영향

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. Biofilter에 암모니아 가스를 주입할 경우 다음과 같은 반응기작으로 제거된다.



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 600 ppm, EBCT 30 sec로 운전되고 있는 biofilter에 암모니아를 20-100 ppm으로 주입하여 실험하였으며, Fig. 10에는 황화수소와 암모니아의 유입 및 중간부의 농도변화를 나타내었다.

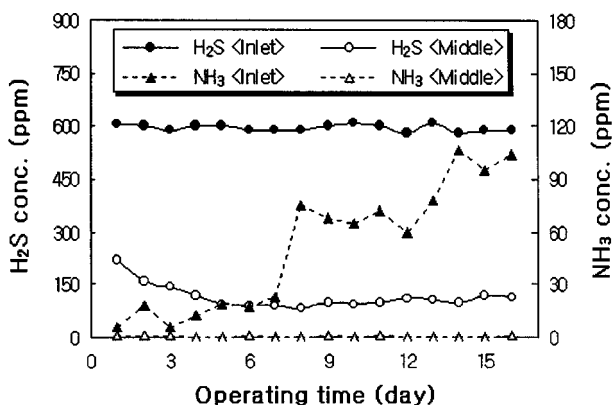


Fig. 10. Variation of H₂S and NH₃ concentration.

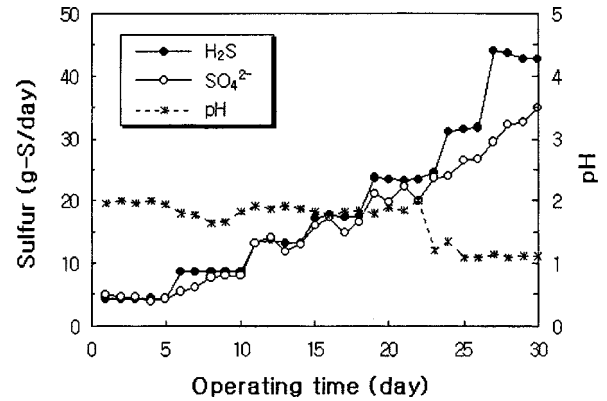


Fig. 11. pH and SO₄²⁻ concentration variation with the different EBCT.

결과적으로 유출가스내 황화수소와 암모니아 모두 검출되지 않았다. 암모니아 유입에 의한 황화수소 제거효율에는 별 다른 영향이 없었으며, 암모니아는 유입농도 변화에 관계없이 유입된 후 충전깊이 25 cm 이전에 빠르게 제거됨을 알 수 있다. 이는 앞서 기술한 것처럼 황화수소 제거 후 생성된 황산에 의해 암모니아가 중화되어 제거됨을 검증할 수 있는 결과로 사료된다.

3-6. 드레인수의 pH 및 SO₄²⁻ 농도 변화

일반적으로 황화수소 산화과정의 최종생성물인 SO₄²⁻는 biofilter 내에 축적됨으로써 저해효과와 더불어 pH 저하로 인한 biofilter의 제거능을 감소시키는 원인이 되며, 황산이온의 세척과 pH 조절은 중요한 biofilter 운전인자로 알려져 있다[16].

EBCT 변화 실험을 수행하는 동안 드레인수의 pH 변화와 SO₄²⁻의 농도 변화를 측정 한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 먼저 상대적으로 저부하 조건에서는 pH가 약 2정도로 유지되었으며, 기상으로부터 제거된 황화수소의 양과 드레인수에 의해 생성된 황산 이온의 양이 거의 유사함을 알 수 있다. 반면에 상대적으로 고부하 조건에서는 pH가 약 1.1까지 감소하였으며, 부하량의 증가에 따라 생성되는 황산 이온의 양도 증가하지만 제거된 황화수소의 양에 미치지 못함을 알 수 있었다.

Cho 등[17]의 연구 결과에 의하면 황화수소의 대사산물이 원소황이나 polysulfide인 것으로 확인되었으며, 이는 흰색이나 노란색 침전물인 것으로 보고하였다. 또한 Chung 등[18]에 의하면 고부하 조건에서 황화수소 제거 결과 생성물 중 72%가 원소황인 것으로 보고하였다. 본 연구 결과에서도 충전층 내에 연노랑색 침전물이 생성됨을 관찰할 수 있는데 이 침전물을 일부 회수하여 원소분석(Leco corporation, SC-132, U.S.A.)을 한 결과 중량비로 약 30%가 황 성분인 것으로 나타났다. 이는 생성된 황산이온의 양이 제거된 황화수소의 양에 미치지 못하는 이유를 반증할 수 있을 것으로 판단된다.

Biofilter의 pH는 일반적으로 중성으로 운전되며, 중화제의 첨가나 물로 세척하는 방법 등으로 pH 감소를 억제하여야만 한다. 하지만 본 연구 결과에 의하면 pH 감소에 의한 황화수소 제거효율 감소는 없었으므로 이에 대한 추가적인 비용을 줄일 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 12는 화산석 담체 표면과 담체에 부착성장하고 있는 미생물의 SEM(HITACHI, S-2700, Japan) 촬영 결과이다. 화산석은 물로 수회 세척 후 건조한 후 촬영하였으며, 미생물의 경우 EBCT 변화 실험 중 반응기의 중간부에서 담체를 채취하여 촬영하였다. 화산석의 표면에는 비교적 큰 기공이 잘 발달되어 있어 미생물의 부착성장을 최적화할 수 있는 구조로 되어 있다. 또한 화산석 표면에는 2-3 μm 정도의 크기를 갖는 다량의 미생물이 바이오필름을 형성하고 있으며, 기상의 황화수소가 용해된 후 이들 미생물에 의해 산화되는 것을 알 수 있다.

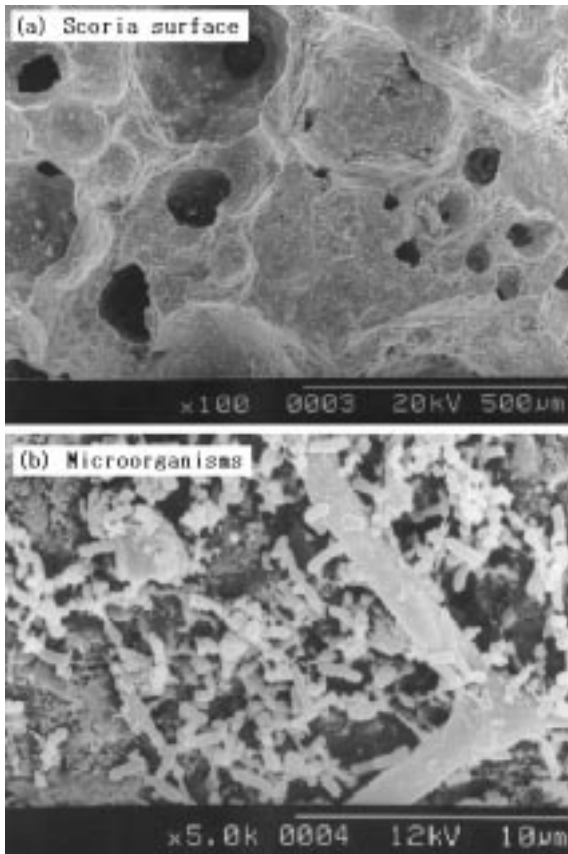


Fig. 12. Scanning electron photomicrographs of scoria surface and microorganisms.

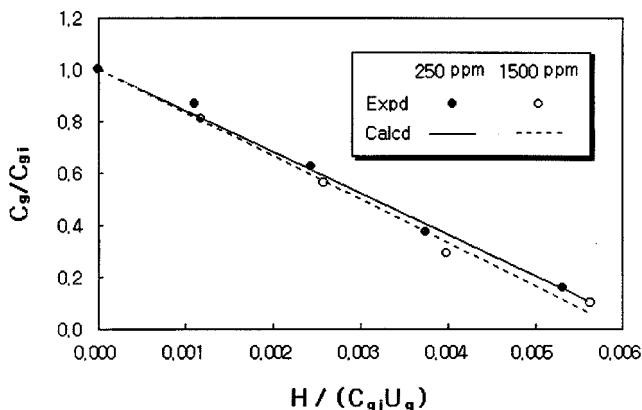


Fig. 13. Gas concentration profiles at different values of the degree of conversion for a zero-order reaction.

3.7. 황화수소 분해속도 해석

본 연구에서는 Ottengraf[7]에 의해 제안된 0차 반응속도식을 이용하여 황화수소 분해속도를 해석하였으며, 반응속도식은 다음과 같다.

$$\frac{C_g}{C_{gi}} = 1 - \frac{A_s \delta^* H k_0}{C_{gi} U_g} = 1 - \frac{k_{0a} H}{C_{gi} U_g} \quad (3)$$

여기서, C_{gi} 는 황화수소 유입농도(ppm), C_g 는 유출농도(ppm), H 는 충전층 깊이(m), U_g 는 유입유량(L/min), 그리고 k_{0a} 는 0차 반응속도상수($\text{cm}^3\text{-H}_2\text{S/m} \cdot \text{min}$)이다.

Fig. 13은 위의 0차 반응속도식에 유입농도 250 ppm인 조건에서 유입 황화수소 농도와 유출농도의 관계를 나타낸 그래프이다. 먼저 두 경우에 모두 0차 반응속도에 잘 만족함을 알 수 있었으며, 0차 반응속도상수 k_{0a} 는 250 ppm과 1,500 ppm에서 각각 $166.92 \text{ cm}^3\text{-H}_2\text{S/m} \cdot \text{min}$ 와 $160.17 \text{ cm}^3\text{-H}_2\text{S/m} \cdot \text{min}$ 로 산정되었다.

4. 결 론

화산석을 담체로 하는 biofilter에 *Bacillus* sludge를 주입하여 황화수소 제거 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 담체의 압력손실 측정 결과 입경 5.6-10 mm의 경우 유입 선속도 0.25 m/s(EBCT 2 sec)에서 7 mmH₂O로 나타났다.
- (2) 초기 유입농도 30 ppm에 대해 3일 정도의 순응 기간을 가졌으며, EBCT 30 sec인 경우 유입농도 1,100 ppm까지 99.9% 이상의 제거효율을 나타내었다.
- (3) 황화수소 제거효율에 대한 EBCT 변화의 영향을 살펴본 결과 유입농도 250 ppm에 대해 EBCT 8 sec까지는 98% 이상의 안정된 제거효율을 얻었다.
- (4) 드레인수의 pH는 약 1-2를 유지하였으나 제거효율에는 영향을 미치지 않음으로써 중화제 사용 등 pH 조절에 대한 부담을 감소할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 황산 이온의 농도는 부하량의 증가에 따라 점차 증가하였으며, 상대적으로 고부하 조건에서 제거되는 황화수소의 양에 다소 미치지 못하였다.

참고문헌

1. Yang, Y. and Allen, E. R.: *J. of The Air & Waste Manage. Assoc.*, **44**, 863(1994).
2. Park, S. J. and Kim, D. S.: *J. KSWES*, **16**(1), 36(1999).
3. Van Lith, C., Leson, G. and Michelsen, R.: Evaluation Design Operation for Biofilters, *J. of Air & Waste Manage. Assoc.*, **47**, 37(1997).
4. Furusawa, N., Togashi, I., Hirai, M., Shoda, M. and Kubota, H.: *J. Ferment., Technol.*, **62**, 589(1984).
5. Togashi, I., Suzuki, M., Hirai, M., Shoda, M. and Kubota, H.: *J. Ferment., Technol.*, **64**, 425(1986).
6. Cha, J. M., Park, Y. and Lee, I. W.: *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **9**, 287(1994).
7. Ottengraf, S. P. P.: *Biotechnology*, **8**, 425(1986).
8. Zarook, S., Baltzis, B. C., Oh, Y. S. and Bartha, R.: *Biotechnol. and Bioeng.*, **41**, 512(1993).
9. Warren, J. S. and Raymond, C. L.: *J. of Environ. Eng.*, **123**(6), 538(1997).
10. Lee, M. G., Kang, J. H. and Kang, Y. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 731(1992).
11. Lee, M. G. and Suh, K. H.: *J. of Kor. Environ. Sci. Soc.*, **5**(2), 195(1996).
12. Bin, J. I., Lee, B. H., Kim, J. G., Choi, H. and Lee, M. G.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **6**, 4073(2000).
13. Park, H. G., Lee, H. G., Ju, C. S., Kam, S. K. and Lee, M. G.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **6**, 4069(2000).
14. Todd, S. W. and Joseph, S. D.: "Biofiltration," John Wiley and Sons, Inc., 653(1998).
15. Chung, Y. C., Huang, C. and Li, C. F.: *J. Environ. Sci. Health*, **A32**(5), 1435(1997).
16. Namkoong, W., Park, J. S. and Lee, N. S.: *J. of KOWREC*, **8**(1), 60(2000).
17. Cho, K. S., Kuniyoshi, I., Hirai, M. and Shoda, M.: *Biotechnology Letters*, **13**, 923(1991).
18. Chung, Y. C., Huang, C. and Tseng, C. P.: *J. of Biotechnology*, **52**, 31 (1996).