

## 스코리아를 담체로 한 Biofilter 에서 Benzene 제거 특성

이석희 · 이동환\* · 이민규†

부경대학교 화학공학부  
608-739 부산시 남구 용당동 산100  
\*동의대학교 물질과학부  
614-714 부산시 부산진구 가야동 산24  
(2003년 1월 20일 접수, 2003년 10월 20일 채택)

## Removal Characteristics of Benzene in the Biofilter Packed with Scoria

Seok Hee Lee, Dong Whan Lee\* and Min Gyu Lee†

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

\*Division of Material Science, Donggeui University, San 24, Gaya-dong, Busanjin-gu, Busan 614-714, Korea

(Received 20 January 2003; accepted 20 October 2003)

### 요 약

제주도 스코리아를 충전한 바이오필터에서 기상 benzene의 생물분해능을 조사하였다. Benzene 분해 미생물 균주는 *Bacillus* sp.를 사용하였다. 회분식 실험 결과로부터 benzene에 대한 *Bacillus* sp의 비증식 속도는  $0.037 \text{ hr}^{-1}$ 로 얻어졌다. 연속식 바이오필터 운전에서 benzene의 유입농도가 600 ppmv일 때 공탑접촉시간(EBCT)이 20 sec 이상에서는 거의 100% 제거되었으며, EBCT를 10 sec로 낮추더라도 제거효율은 90% 이상 유지되었다. Benzene에 대한 최대 제거용량은  $720 \text{ g/m}^3\cdot\text{hr}$ 이었다. 약 200 일 동안 연속 운전하였으나 전체적으로 드레인수의 pH는 6-7로 거의 일정하게 유지되었으며, 압력 강하는 평균 5 mm H<sub>2</sub>O로 낮은 압력 강하를 보였다. 층 깊이에 따른 benzene의 농도 변화는 1차 반응 모델을 만족하였다.

**Abstract** – The biodegradation of benzene vapor in the biofilter packed with scoria, which was from Jeju island, was investigated. *Bacillus* sp. was used as a benzene oxidizer. Batch experiment results showed that the specific growth rate of *Bacillus* species was  $0.037 \text{ hr}^{-1}$  for benzene. In the continuous biofilter operation, the empty bed contact time (EBCT) was changed from 5 to 60 sec with a fixed concentration of benzene at 600 ppmv. At the EBCTs up to 20 sec, the removal efficiency was over 99.9%. When the EBCT was further reduced to 10 and 5 sec, the removal efficiency decreased to 90% and 45%, respectively. The maximum capacity of benzene was  $720 \text{ g/m}^3\cdot\text{hr}$ . During the 200 days operation, the biofilter gave a stable removal efficiency such that the pH of a drain water was maintained at 6-7 and the pressure drop was about 5 mmH<sub>2</sub>O. The results for the benzene vapor concentration with respect to filter height followed the first order kinetics.

Key words: Scoria, Biofiltration, Benzene Vapor, VOC, *Bacillus* sp.

### 1. 서 론

현대 사회는 과학의 발달과 문명의 진보에 의해 삶의 질이 향상되고 있으나 그와 동시에 우리가 생존을 영위하고 있는 지구환경의 파괴 및 자연 재해발생과 환경오염으로 인한 생명의 위협을 받고 있다. 다양한 환경오염 문제 중에서 최근 소음이나 진동, 악취 및 2차 오염 물질 등의 감각공해 문제에 대한 중요성이 대두되고 있으나, 이들에 대한 제도적 장치뿐만 아니라 효과적인 관리 및 처리방안이 미흡한 실정이다.

Volatile organic compound(VOC)는 휘발성 유기화합물을 말하며, 일반적으로 0.02 psia 이상의 증기압을 갖거나 끓는점이 100 °C 미만인 유기화합물로 정의된다[1, 2]. VOC는 인체 및 동식물에 유해한 2차 오염 물질인 광화학 산화물을 형성하는 전구물질로서 오존오염을 증가 시켜

오존주의보 및 경보 발령의 원인이 되고 있다[3, 4]. VOC가 인체에 미치는 영향은 그 독성작용으로 중추신경계를 억제하는 마취작용이 있으며, 일부 VOC는 말초신경장해를 가져오거나 암을 유발하는 것으로 알려져 있다[5]. 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[6]. 그러나 VOC는 이러한 생활환경에서 뿐만 아니라 자연환경에서도 배출되는 것으로 밝혀지고 있어 VOC에 대한 문제는 심각하다[7].

VOC 제거 기술로는 흡수, 흡착, 열분해 등의 물리 화학적 방법과 미생물의 산화 분해능력을 이용한 생물학적 처리 방법이 있다. 물리 화학적인 방법은 2차 오염 물질을 발생시키는 문제점을 안고 있을 뿐만 아니라 특히 농도가 낮으면서도 대용량의 폐가스가 배출되는 경우에는 경제성이 낮다. 따라서 최근에는 물리 화학적 방법에 비하여 비용이 저렴

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

하고, 2차 오염에 따른 후처리 등의 문제가 없는 생물학적 처리 방법이 선호되고 있다[8].

생물학적 처리 방법 중에서 대표적으로 사용되는 바이오필터(biofilter)는 일반적으로 미생물이 고정된 담체를 기체가 통과하게 되면서 산소와 오염물질이 담체 표면에 형성된 생물막으로 확산되고, 생물막 내에 존재하는 미생물의 생분해반응에 의하여 제거되는 방식이다[9]. 따라서 바이오필터의 성능과 수명은 담체의 특성에 의해 좌우되며, 미생물의 종에 따른 분해능이나 비증식속도 등에 의해 제거효율이 결정되어진다. 바이오필터에 사용되는 미생물은 일반적으로 오염 발생원 주변 토양 등으로부터 직접 채취하여 배양한 후 접종하는 방법과 활성슬러지를 고농도로 주입하는 방법이 있다. 그러나 최근에는 처리물질에 대한 산화속도, 기질농도의 영향, 적정 pH 조건, 유기물과 최종생성물의 영향 등을 조사하여 우수한 VOC 분해 미생물을 선정하는 연구도 활발하게 진행되고 있다[10, 11].

바이오필터에 사용되는 담체는 구입이 용이하고 가격이 저렴한 토양이나 compost, wood chip, peat 등의 유기질 담체가 주류를 이루고 있다. 그러나 유기성 담체는 장기간 사용시 미생물에 의해 담체 자체가 분해되거나 압축 변형되어 압력손실 증가로 동력비 상승의 원인이 되고 단화로 현상이 야기됨으로써 제거효율이 급격히 감소하는 문제가 있다[10]. 이러한 담체의 분해나 압축 변형 등의 문제를 효과적으로 해결하기 위하여 최근에는 세라믹, 고로 슬래그, 고분자 화합물 등의 무기 재료에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[10, 12-14].

제주도 지역에 널리 산재해 있는 스크리아(scoria)는 화산이 폭발할 때 발생한 고열에서 소성된 소성체로서 흡습성이 강하고, 다공성이면서도 소정의 강도를 가지고 있어 여과 처리의 입상매질[15] 및 흡착제[16]로 사용되고 있다. 스크리아는 산출 지역에 따라 조금씩 차이가 있으나 입자가 수 cm 정도의 조립질이 주를 이루며, 주성분은  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 함량의 75%에 달하며, 비교적 안정된 화학 조성을 갖고 있다. 따라서 스크리아의 이러한 특성은 바이오필터용 담체로 적합할 것으로 사료된다. Lee 등[17]은 스크리아를 담체로 한 바이오필터에서 황화수소 제거 특성을 살펴본 결과, 미생물 부착능, 담체 강도 및 황화수소 제거능이 우수한 결과를 보였다. 또한 Cho 등[18]도 스크리아는 다공성 구조를 가져 바이오필터용 미생물 담체로써 탁월한 효과가 있음을 밝혔다. 현재 제주도 스크리아를 바이오필터용 담체로 사용한 연구로는 이들 연구자들에 의해 행해진 것 밖에 없으며, 이들 연구도 황화수소에 대해 검토되었다.

따라서 본 연구에서는 스크리아를 바이오필터의 담체로 사용하여 대표적인 VOC 물질 중의 하나인 benzene 가스의 제거특성을 검토하고자 하였다. VOC 분해 균주로 *Bacillus* sp.를 사용하고, 회분식 실험을 통하여 미생물의 비 증식 속도와 benzene의 분해능을 조사하였다. 또한 연속식 바이오필터 운전을 통해 유입농도 및 공탑접촉시간(EBCT, empty bed contact time) 변화 등이 제거효율에 미치는 영향과 pH, 압력 강하 등의 변화에 대하여 검토하였다. 또한 대상오염물질의 속도론적 해석을 통하여 바이오필터에서 층깊이에 따른 제거특성을 고찰하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2-1. 회분식 실험

본 실험에서 균주로 사용한 *Bacillus* sp.의 benzene 분해 특성을 살펴보기 위하여 2 L 부피의 가지 달린 플라스크 하부에 미니밸브를 부착하여 액상 시료를 채취하는데 사용하였다. 기상의 시료는 상부의 가지를 실리콘 마개로 밀봉하고 이로부터 채취하였다. 반응기 내 액상의 부피는 500 mL, 기상의 부피는 1,550 mL로 일정하게 유지하여 회분식으로 실험하였다.

액체 배지는  $\text{KNO}_3$  200 mg/L,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  900 mg/L,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  125 mg/L,

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  600 mg/L,  $\text{MgSO}_4$  200 mg/L,  $\text{CaCl}_2$  70 mg/L,  $\text{FeSO}_4$  10 mg/L 그리고 EDTA 20 mg/L의 조성으로 제조하여 120 °C, 0.8 kg/cm<sup>2</sup>에서 1시간 멸균한 다음 플라스크에 490 mL 채우고 완전 밀봉하였다. 산소 제한으로 인한 실험오차를 배제하기 위하여 밀봉된 플라스크 내부의 공기를 99.99%  $\text{O}_2$ 로 대체하였다. 실험조건의 농도를 맞추기 위해 액상 benzene을 마이크로 실린지를 이용하여 일정량 채취하여 플라스크 내부로 투입한 후 항온 교반기 내에 완속 교반하면서 1일간 방치하여 기·액 농도를 평형상태로 만들었다. 일정기간 순응된 *Bacillus* sp. 배양액을 원심분리(6,000 rpm, 15분)한 후 증류수로 수회 세척하여 얻은 미생물을 멸균 증류수 100 mL에 희석한 다음, 이 희석액 10 mL를 평형상태에 도달한 플라스크 내로 주입하여 실험하였다. 실험은 30 °C, 150 rpm으로 일정하게 유지시킨 상태에서 수행하였으며, 시간별로 head space에서 gas-tight syringe로 0.5 mL를 채취하여 GC(gas chromatography, DS-1200)로 benzene의 농도를 분석하였다. 또한 매 시간마다 하부의 밸브를 이용하여 액을 5 mL씩 취하여 UV/VIS spectrophotometer(Hanson, Optizon II+)를 이용하여 파장 600 nm에서 OD(Optical Density)를 측정함으로써 미생물의 농도를 구하였다.

### 2-2. 바이오필터 실험

Fig. 1은 실험에 사용되었던 바이오필터 공정의 전체 모식도로써, 바이오필터의 구성은 크게 반응기, 증습기, 기화기 및 혼합기 4부분으로 되어 있다. 반응기는 내경 10 cm, 높이 150 cm의 원형 아크릴 관을 사용하였다. 반응기 상부로부터 30 cm 간격으로 5개의 체크 밸브를 설치하여 각 층진 높이별 gas sampling port로 사용하였으며, 반응기 하부에서 25 cm 간격으로 3개의 media sampling port를 설치하였다. Gas의 흐름은 상부에서 유입되어 하부로 유출되는 하향류 방식이며, 반응기 상부와 하부 각각 15 cm 높이의 분산층과 드레인 층을 두었다.

증습기는 내경 18 cm, 높이 152 cm의 아크릴 관으로 제작하였으며, 하부의 저장조로부터 순환펌프를 이용하여 상부에서 분사되도록 하였고, 내부에는 pall ring을 충전하여 증습 효율을 높였다. 대상 오염 물질인 benzene이 채워진 기화기 하부에서 공기를 폭기시킴으로써 대상 오염 물질을 포화시켜 혼합기로 공급하였다. 기화기에는 공기와 액상 benzene과의 접촉 면적을 증가시키기 위해 glass bead를 채워 사용하였

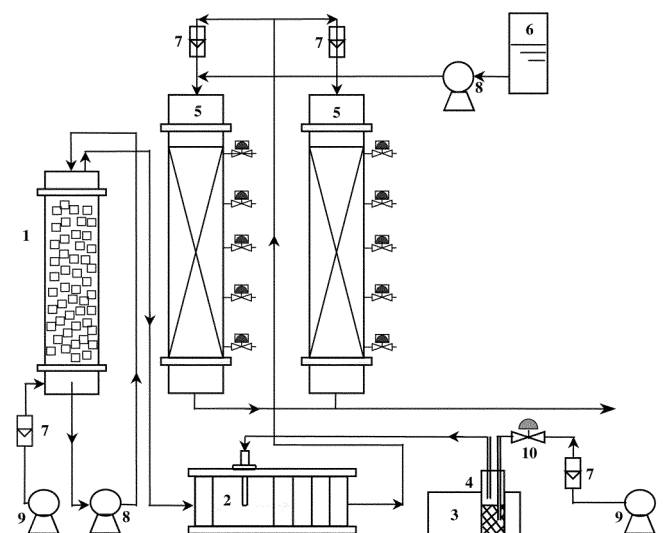


Fig. 1. Schematic of experimental equipment of biofilter.

- |                          |                           |
|--------------------------|---------------------------|
| 1. Humidification column | 6. Nutrient solution tank |
| 2. Mixing chamber        | 7. Flow meter             |
| 3. Water bath            | 8. Water pump             |
| 4. Vaporization column   | 9. Air pump               |
| 5. Biofilter column      | 10. Needle valve          |

으며, 니들밸브로 기화기에 공급되는 공기의 양을 조절함으로써 필요한 농도를 얻었다. 혼합기는 증습기에서 증습된 실내공기와 기화기로부터 공급되는 benzene 기체가 원활히 혼합되도록 5개의 방해판을 설치한 아크릴 사각조를 사용하였으며, 혼합기로부터 일정농도로 혼합된 가스를 반응기로 유입되도록 하였다.

담체로 사용한 스코리아(scoria)는 담체의 크기와 압력강하에 대한 전보[17]의 결과에서 입경이 10 mm 이상인 경우 유입유량의 증가에 따른 압력손실의 변화가 거의 없는 것으로 나타났으므로 본 연구에서도 담체 자체의 압력손실에 대한 영향을 줄이기 위하여 스코리아의 크기를 12-17 mm의 크기로 선별하여 반응기에 1.2 m 높이로 충전하였다. 이때 충전 부피는 10 L, 충전 중량은 6.3 kg이었다. 스코리아를 충전한 후에 상부로 물을 분무하여 스코리아를 세척한 후 미생물을 식중하였다. 이때 공급되어진 미생물의 농도는 MLSS로 15,000 mg/L이었으며, 각 반응기 당 2 L씩 주입하고 바이오필터에 미생물이 충분히 부착될 때까지 대상 오염 물질인 benzene의 농도를 40 ppmv, EBCT를 1 min으로 고정하여 운전하였다. 반응기에 유입되는 benzene의 농도변화는 기화기에 공급되는 공기의 유량을 유량계로 조절하여 운전하였다.

2-1절의 액체 배지 조성고 동일하게 제조한 후 10배 희석하여 펌프에 타이머를 장착하여 일정시간 간격으로 상부에서 1일 0.5 L의 유속으로 공급하였다. 기상 농도는 기상 시료채취구로부터 gas-tight syringe를 이용하여 시료 채취 후 GC를 이용하여 분석하였으며, 일정시간 간격으로 드레인수의 pH와 충전층의 압력 강하를 측정하였다.

## 2.3. 분석 방법

benzene의 농도 분석은 fid(flame ionization detector)를 장착한 GC (Donam, DS 1200)를 이용하였다. 분석 조건은 carrier gas(He) 유량은 1 mL/min, Oven 온도는 70 °C에서 10 °C/min으로 150 °C 까지 증가시켜 1 min간 유지하였다. 또한 주입부의 온도는 150 °C, 검출부의 온도는 250 °C로 하였다. 시료는 gas-tight syringe(Hamilton® #1001)로 시료 0.2 mL를 채취하여 분석하였다. 미생물 농도의 분석은 UV/VIS spectrophotometer(Hanson, Optizon II+)를 이용하여 파장 600 nm에서 흡광도를 측정하였다. 운전에 따른 압력 강하는 Durablock Manometer (DWYER, USA)로 각 시료채취구에서 측정하였으며, pH는 pH-meter (ORION, model 420A)를 이용하여 드레인수를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 미생물에 의한 benzene 제거 특성

Benzene을 탄소원으로 이용시 미생물의 증식에 미치는 영향을 살펴 보았다. 초기 미생물의 농도를 110-120 mg/L로 하고, benzene의 초기 농도가 100, 500, 1,000, 2,000, 3,000 ppmv일 경우에 시간에 따른 각 성분들의 농도변화와 미생물의 농도변화를 조사함으로써 미생물의 성장 및 benzene의 제거 특성을 살펴보았다.

Fig. 2는 시간에 따른 benzene의 농도 및 미생물의 농도 변화를 도시한 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이 초기 농도 1,000 ppmv 이하의 조건에서는 99% 이상 제거되었으며, 미생물은 약 10-20% 정도의 증가를 보였다.

미생물의 비증식 속도와 농도간의 관계는 Monod 식으로 표현된다.

$$\mu = \frac{1}{X} \cdot \frac{dX}{dt} = \frac{\mu_m S}{K_s + S} \quad (1)$$

여기서  $\mu$ 는 미생물의 비증식속도 ( $\text{hr}^{-1}$ ),  $X$ 는 미생물의 농도(mg/L),  $\mu_m$ 은 최대 비증식 속도 ( $\text{hr}^{-1}$ ),  $K_s$ 는 포화상수 (mg/L),  $S$ 는 기질 농도 (mg/L)이다.

Fig. 2의 회분식 실험결과를 식 (1)에 적용하여 비선형회귀법( $r^2=0.83$ )

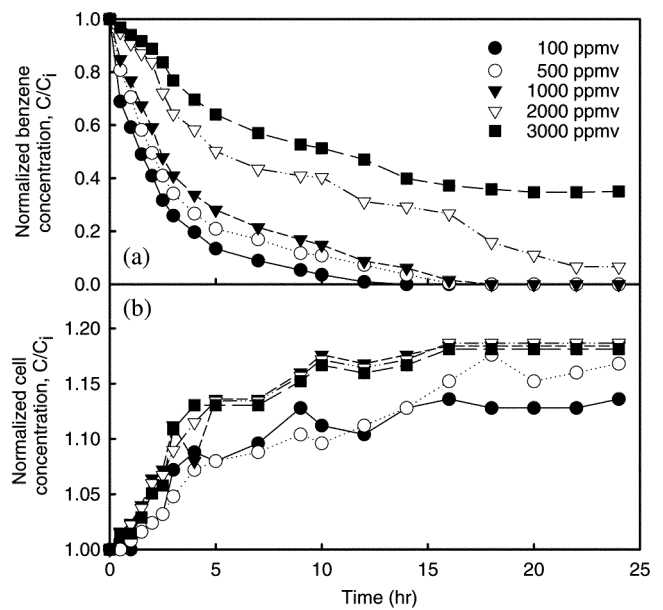


Fig. 2. Benzene degradation and cell growth ratio for *Bacillus* sp.

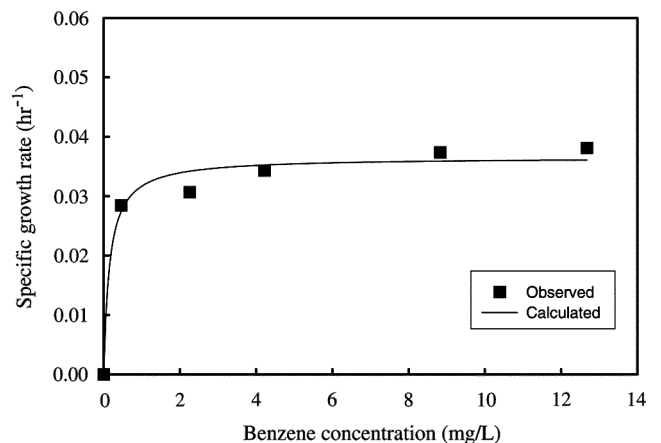


Fig. 3. Effect of benzene concentration on the specific growth rate of *Bacillus* sp.

에 의해 구한 최대 비증식 속도와 포화 상수는  $0.037 \text{ hr}^{-1}$  및  $0.153 \text{ mg/L}$  이었다. 이들 값을 식 (1)에 대입하여 구한 계산결과와 실험결과를 Fig. 3에 비교하여 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이 계산결과는 실험결과와 잘 일치하였으며, 이로부터 본 연구에서 benzene을 기질로 한 미생물의 비증식 속도는 Monod 모델식을 따르는 것을 알 수 있었다.

### 3-2. 바이오필터에서의 benzene 제거 특성

Fig. 4는 바이오필터 운전시 benzene의 유입 농도변화에 따른 유출 농도변화를 시간에 대하여 도시한 것이다. 운전초기에는 미생물의 순응을 위하여 benzene의 유입 농도를 100 ppmv로 하여 EBCT 30 sec에서 실험하였다. 바이오필터는 운전초기 기간이나 유입농도가 증가 또는 충격 부하가 주어지는 경우, 혹은 EBCT가 감소되는 경우 변화에 대해 미생물이 적응하는 순응기간이 필요하다[19, 20]. 순응기간은 바이오필터를 실제 현장에 적용시 총괄성능에 많은 영향을 주게 되는데 순응기간은 가스의 흐름 형태, 기상 오염물의 특성이나 담체의 특성에 따라 달라진다[21]. 본 실험에서는 운전 시작 5일 경과 후에는 benzene의 유출 농도가 측정되지 않았으며, 10일 이상 지속시켜도 유출 농도는 측정되지 않음에 따라 benzene의 유입농도를 단계적으로 100-1,200 ppmv로 증

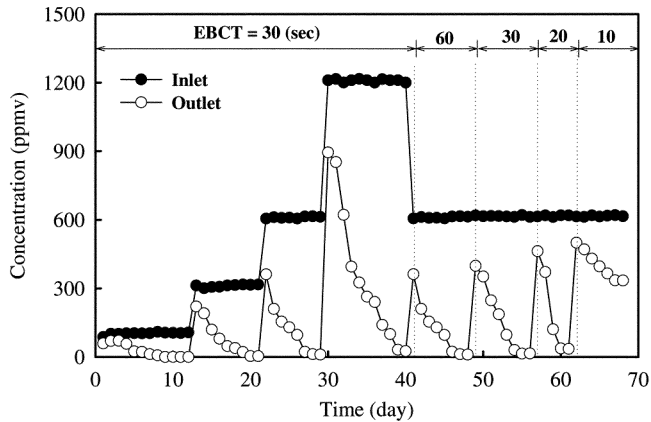


Fig. 4. Inlet and outlet concentrations of benzene as a function of operating time at biofilter.

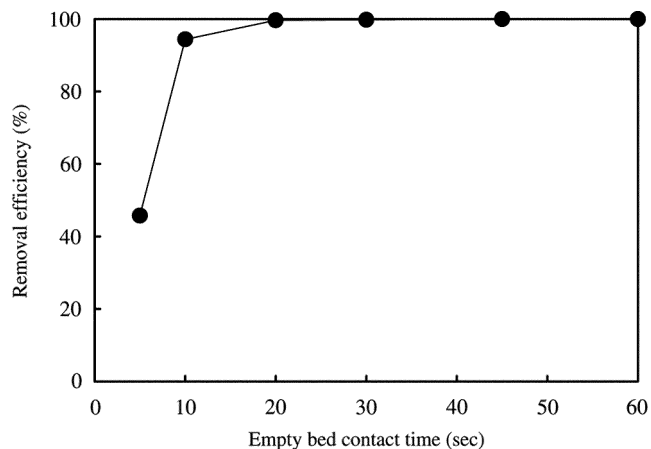


Fig. 5. Removal efficiency of benzene as a function of EBCT at inlet concentration of 600 ppmv.

가시켜 실험을 진행하였다. 그림에서 보이는 바와 같이 본 연구에서 미생물은 농도변화에 대해 대체로 5-6일 이내에 적응하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Martin과 Lohr[20]가 compost를 담체로 하여 toluene의 제거시 약 9일의 적응시간이 필요하다고 한 것과 비교하면 빠른 순응기간을 보였다.

Fig. 5는 benzene의 유입농도를 600 ppmv로 일정하게 하고서 EBCT를 5-60 sec로 변화시켜 EBCT 변화에 따른 제거 실험을 한 결과를 나타낸 것이다. EBCT가 20 sec 이상인 경우에는 benzene이 거의 100% 제거되었으며, EBCT가 10 sec에서는 90% 이상 제거되었다. 또한 EBCT를 5 sec로 낮춘 경우에도 benzene은 50% 이상 제거되었는데, EBCT가 10 sec인 경우에는 제거효율이 90% 이상 유지되었으나 EBCT가 5 sec로 낮아지면서 제거효율이 50%로 감소하는 것은 전보[17]의 황화수소의 결과와 마찬가지로 유입 부하가 2배로 증가하였기때문만 아니라 유입유량이 2배로 높아짐에 따른 바이오필터 내부의 빠른 선속도에 의해 benzene 기체가 담체 표면의 미생물쪽으로 충분히 확산되지 못하였기 때문으로 사료된다.

### 3.3. 최대 제거용량 산출

유입농도의 증가와 EBCT의 감소에 의한 유입부하의 증가로 제거율이 감소함으로써 제거용량은 일정한 값에 도달하게 된다. 이때의 값을 최대 제거용량이라 하며, 최대 제거용량은 시스템이 미생물 활성에 대한 저해작용 없이 견딜 수 있는 최대 부하를 말한다. 이는 시스템의 운전조건 및 담체의 종류에 따라 달라지며, 실제 시스템의 설계 및 운전

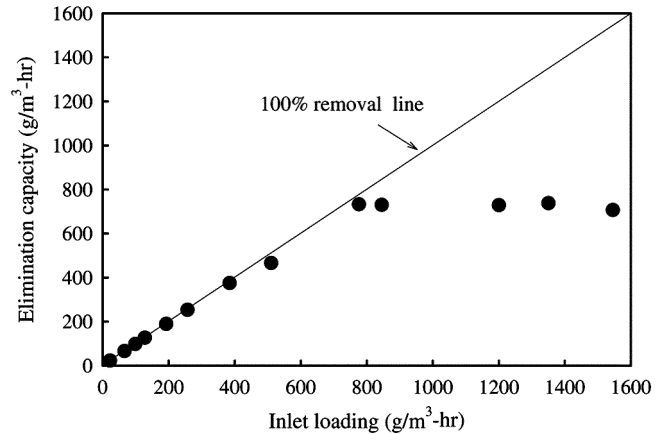


Fig. 6. Elimination capacity of the biofilter as a function of inlet loading rate.

에 있어서 매우 중요한 인자이다[11].

Fig. 6은 유입 부하에 따른 제거용량을 도시한 것으로 그림에서 보이는 바와 같이 benzene의 최대 제거용량은  $720 \text{ g/m}^3\cdot\text{hr}$ 로 얻어졌다. 이러한 결과는 Zhou 등[22]의 양모 섬유를 충전한 반응기에서 *P. putida*와 *P. fluorescens*의 혼합 미생물에 의한 연구에서 benzene의 제거용량이  $11.5 \text{ g/m}^3\cdot\text{h}$ , Sene 등[23]의 사탕수수를 담체로 한 연구결과에서 benzene의 제거용량이  $3.5\text{-}3.8 \text{ g/m}^3\cdot\text{hr}$ , Kennes 등[24]의 perlite를 담체로 한 연구에서 ethylbenzene의 제거용량이  $85 \text{ g/m}^3\cdot\text{hr}$ , Lu 등[25]의 trickle-bed 연구에서 BTEX의 제거용량은  $115 \text{ g/m}^3\cdot\text{hr}$ , Oh와 Bartha[26]의 peat-perlite를 담체로 한 경우 BTX의 제거용량이  $40\text{-}50 \text{ g/m}^3\cdot\text{hr}$ , 또한 Park 등[13]의 GAC를 담체로 사용한 경우의 BTX의 제거용량은  $160 \text{ g/m}^3\cdot\text{hr}$ 인 것과 비교해볼 때 본 연구 조건에서는 매우 높은 제거용량을 보여 주었다.

### 3.4. 입력강하 및 pH의 변화

일반적으로 pH는 바이오필터의 성능에 영향을 미치는 주요한 인자중의 하나이다. 미생물은 pH가 매우 높거나 낮은 조건에서는 생존이 힘들다. 또한 pH가 변함에 따라서 많은 물질들은 용해도가 달라지게 되는데, 이도 미생물에 간접적인 영향을 주는 요인이 된다[27]. 바이오필터를 연속 운전하는 경우에 바이오필터내의 pH가 변화할 수 있는데, 이는 대상오염기체의 대부분이 바이오필터내에서 생물학적으로 변환(biotransformation)되는 경우에 산이 생성되기 때문에 일반적으로 장기간 운전시에 pH가 낮아지는 것으로 알려져 있다[11]. 비록 *Thiobacillus*와 같은 acidophilic 미생물은 sulfide 같은 물질들을 산화시키는 능력을 가지고 있기는 하지만 바이오필터에서 대부분의 미생물에 대한 최적 pH는 6-8범위이다[28]. 따라서 바이오필터의 pH를 적절히 유지하기 위하여 생석회, 소석회, limestone, dolomite, marl, slags 또는 chalk 등을 중화제로 사용하기도 한다[29, 30].

Fig. 7은 연속운전에 따른 pH의 변화와 압력 강하를 관찰한 결과이다. 본 연구에서는 그림에서 보여 지듯이 바이오필터를 약 200일 동안 장기간 운전시에도 pH는 6-7로 일정하게 유지되었는데, 이는 Kiared 등[31]의 연구 결과에서 설명된 것처럼 nutrient에 첨가되어진 buffer 만으로 pH를 유지하기 때문으로 사료된다.

바이오필터의 큰 장점중 하나는 에너지 소비량이 낮다는 것이다. 바이오필터의 에너지 소비량은 충전층을 통하여 흐르는 흐름에 대한 압력강하에 의해 좌우되는데, 일반적으로 압력강하는 층을 통하여 흐르는 흐름의 특성, 기상유속, 또는 담체의 특성이나 조성에 좌우된다. 본 연구에서 스코리아를 담체로 한 경우에 압력 손실은 Fig. 7에서 보이는 바와 같이 평균  $5 \text{ mmH}_2\text{O/m}$ 로 매우 낮게 유지되었는데, 이는 Kiared 등[31]

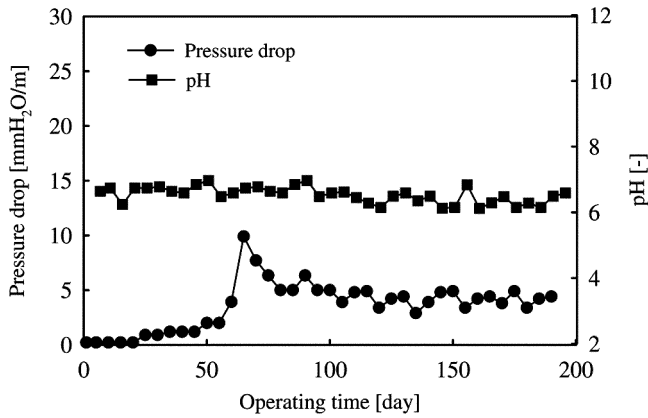


Fig. 7. Pressure drop and pH change at the biofilter as a function of operating time.

의 polystyrene을 담체로 사용한 연구에서 압력 강하가 60 mmH<sub>2</sub>O/m, Lim 등[32]의 세라믹 담체의 경우에 압력강하가 77 mmH<sub>2</sub>O/m인 것과 비교할 때 낮은 압력손실을 보였다. 그러나 Namkoong 등[33]이 GAC를 충전한 바이오필터에서 톨루엔 가스를 처리시 압력손실이 1 mmH<sub>2</sub>O/m인 것에 비해서는 다소 높은 값을 보였다.

### 3-5. 층 깊이에 따른 제거특성

층 깊이에 따른 농도 변화의 결과를 예측하기 위하여 Ottengraf와 Over[33]의 0차 반응 모델식과 1차 반응 모델식을 적용하여 검토하였다. 0차 반응 모델식은 식 (2)와 같으며

$$\frac{C_g}{C_{gi}} = \left[ 1 - \frac{A_s k_0 \delta H}{C_{gi} u_g} \right] = 1 - \frac{H K_{0a}}{C_{gi} u_g} \quad (2)$$

이를 다시 정리하면 다음과 같이 된다.

$$1 - \frac{C_g}{C_{gi}} = \frac{H}{C_{gi} u_g} \cdot K_{0a} \quad (3)$$

여기서  $C_g, C_{gi}$ : 장치 입구 및 출구에서의 가스 농도(ppmv)

$A_s$ : 담체의 비표면적(m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup>)

$k_0$ : 0차 반응 속도 상수 (ppmv min<sup>-1</sup>)

$\delta$ : 생물막 두께(m)

$u_g$ : 표면 가스 속도(m<sup>3</sup> m<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>)

$H$ : 층 깊이(m)

$K_{0a} = A_s k_0$ : 겉보기 0차 반응 속도 상수(ppmv<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)

식 (3)에서  $\left[ 1 - \frac{C_g}{C_{gi}} \right]$ 와  $\left[ \frac{H}{C_{gi} u_g} \right]$ 를 도시하면 기울기로부터 겉보기 0차 반응 상수  $K_{0a}$ 가 구해진다.

1차 반응 모델식은 다음과 같으며

$$\frac{C_g}{C_{gi}} = \exp \left[ -\frac{H A_s D_e \phi \tanh \phi}{\delta m u_g} \right] = \exp \left[ -\frac{H K_{1a}}{m u_g} \right] \quad (4)$$

여기서  $\phi = \delta (K_1 / D_e)^{1/2}$ : Thiele계수(무차원수)

$K_1$ : 1차 반응 속도 상수(min<sup>-1</sup>)

$D_e$ : 유효 확산 계수 (m<sup>2</sup> min<sup>-1</sup>)

$m$ : 헨리 상수

$K_{1a} = \left( \frac{A_s D_e}{\delta} \right) \phi \tanh \phi$ : 겉보기 1차 반응 속도 상수, (min<sup>-1</sup>)

이를 다시 정리하면 다음과 같이 된다.

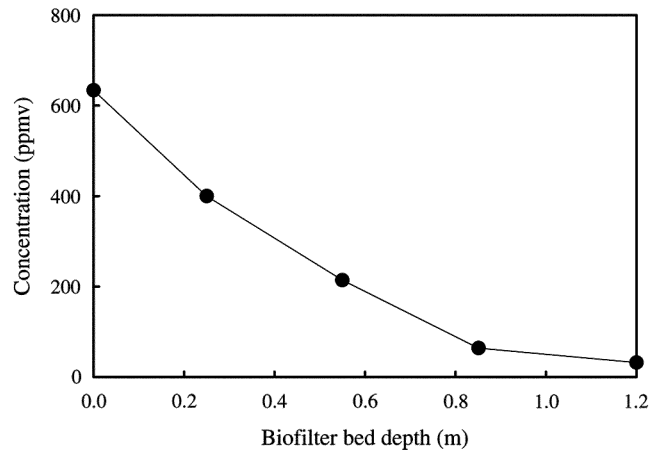


Fig. 8. Variation of benzene concentration as a function of bed depth (Inlet concentration: 600 ppmv, EBCT: 30 sec, Temp.: 25 °C).

$$\ln \left( \frac{C_{gi}}{C_g} \right) = \frac{H}{m u_g} K_{1a} \quad (5)$$

식 (5)에서  $\left[ \ln \left( \frac{C_{gi}}{C_g} \right) \right]$ 와  $\frac{H}{m u_g}$ 를 도시하면 기울기로부터 겉보기 1차 반응 상수  $K_{1a}$ 가 구해진다.

Fig. 8은 EBCT 30 sec에서 benzene의 유입농도를 600 ppmv로 한 경우에 측정된 바이오필터의 층 깊이에 따른 benzene의 유출농도변화 결과이다. 본 실험에서 얻은 층 깊이에 따른 농도변화 결과를 식 (3) 및 식

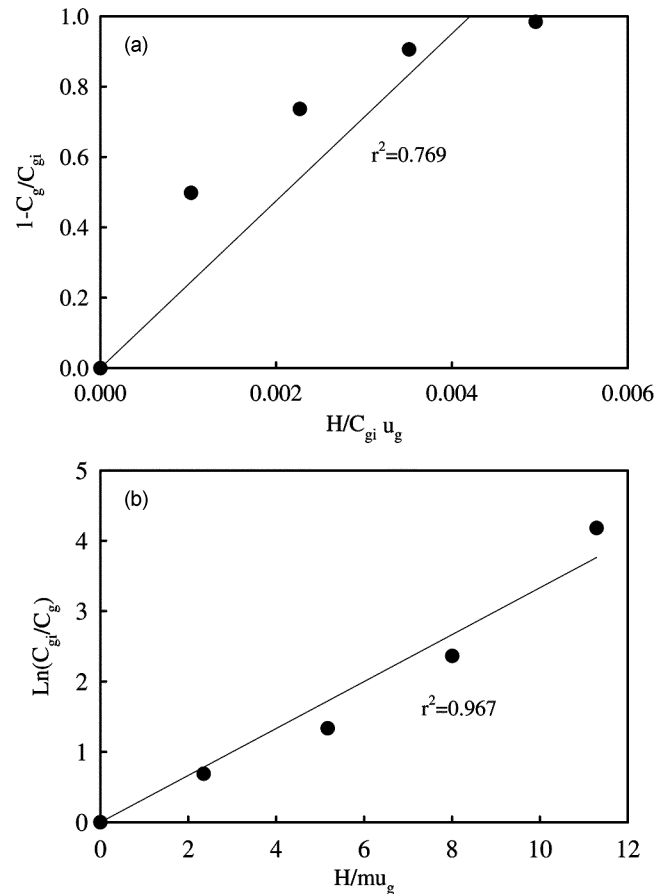


Fig. 9. Linear plot for the determination of (a) apparent zero and (b) first order reaction constant ( $C_{gi}$ : 600 ppmv,  $m$ : 0.23,  $u_g$ : 0.64 m/sec).

(5)에 적용하여 도시한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 헨리 상수  $m$ 은 Angela[11]의 연구에서 실험적인 방법을 통하여 구한 온도가 25 °C인 경우의 값인 0.23을 사용하였다. 그림에서 보이는 바와 같이 본 실험 결과는 식 (3)의 0차 반응 모델식보다는 식 (5)의 1차 반응 모델식에 잘 만족하였으며, 이때 구한 1차 겉보기 반응 상수 값은  $1.83 \text{ min}^{-1}$ 이었다. 이러한 결과는 전보[17]에서 밝힌 황화수소의 경우에는 0차 반응을 따른 결과와는 다른 결과를 보였다.

## 5. 결 론

제주도에 널리 산재해 있는 스크리아를 바이오필터의 충전 담체로 하고 미생물 균주는 *Bacillus* sp.를 사용한 바이오필터에서 benzene의 제거특성을 살펴본 결과 다음의 결과를 얻었다.

Benzene에 대한 *Bacillus* sp.의 비증식 속도는  $0.037 \text{ hr}^{-1}$ 로 얻어졌다. 바이오필터 운전에서 benzene의 유입농도를 단계적으로 100-1,200 ppmv로 증가시켰을 때 미생물은 농도변화에 대해 대체로 5-6일 이내에 적응하였다. Benzene의 유입농도가 600 ppmv일 때 EBCT가 20 sec 이상에서는 거의 100% 제거되었으며, EBCT를 10 sec로 낮추더라도 제거효율은 90% 이상 유지되었다. Benzene에 대한 최대 제거용량은  $720 \text{ g/m}^3 \cdot \text{hr}$ 이었다. 바이오필터를 약 200일 동안 장기간 운전시에도 pH는 6-7로 일정하게 유지됨으로써 nutrient에 첨가되어진 buffer 만으로 pH를 유지하였다. 스크리아를 담체로 한 경우에 압력 손실은 평균 5 mm  $\text{H}_2\text{O}$ 로 낮은 압력 강하를 보였다. 층 깊이에 따른 benzene의 농도 변화는 0차 반응 모델식보다는 1차 반응 모델식에 잘 만족하였으며, 이때 구한 1차 겉보기 반응 상수 값은  $1.83 \text{ min}^{-1}$ 이었다.

## 감 사

본 연구는 2001년도 부경대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Arnold, M., Reittu, A., Wright, A. V., Martikainen, P. J. and Suihko, M. L., "Bacterial Degradation of Styrene in Waste Gases using a Peat Filter," *Applied Microbiol. Biotechnol.*, **48**, 738-744(1997).
2. Sukesan, S. and Watwood, M. E., "Continuous Vapor-Phase Trichloroethylene Biofiltration using Hydrocarbon-enriched Compost as Filtration Matrix," *Applied Microbiol. Biotechnol.*, **48**, 671-676(1997).
3. EPA IM, *I/M Briefing Book*, EPA-AA-EPSP-IM-94-1226, US EPA (1995).
4. EPA Air, *National Air Pollutant Emission Trends (1900-1993)*, EPA-454/R-94-027(1994).
5. KOSHA, "Hazardous Guide of Chemicals," Last Volume G-Z, 315 (1990).
6. Han, H. J. and Jo, O. S., "Study on Evaluation of Emission and Reduction Technology on VOC Discharge Sources," *Kor. Petroleum Assoc*(1996).
7. KOSHA, "Design Guide of VOC Control Construction (Anyeon 98-17-248)"(2000).
8. Tang, H. M. and Hwang, S. J., "Waste Gas Treatment in Biofilters," *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **46**, 349-354(1996).
9. Sorial, G. A., Smith, F. L., Suidan, M. T., Pandit, A., Biswas, P. and Brenner, R. C., "Evaluation of Trickle Bed Air Biofilter Performance for BTEX Removal," *J. Environ. Eng.*, **123**(6), 530-537(1997).
10. Zhao Wang, "Biodegradation of Volatile Organic Compounds (Benzene, Toluene, Xylene) in Biofilter," Ph.D. Dissertation, University of Washington, Washington, U.S.A., 55-110(1996).
11. Bielefeldt, A. R., "Biotreatment of Contaminated Gases in a Sparged Suspended-Growth Reactor: Mass Transfer and Biodegradation Model," Ph.D. Dissertation, University of Washington, Washington, U.S.A., 4-55(1996).
12. Park, K. J. and Yeom, J. S., "Odor and VOC Removal Equipment using Biological Media and Intermittent Recycle Solution (BIOCAT)," *J. Environ. Hi-Technol.*, 102-109(1999).
13. Park, S. J. and Lim, J. S., "Removal of Volatile Organic Compounds and Inorganic Odor by Biogilter," *Theor. & Appl. Chem. Eng.*, **5**(2), 3437-3440(1999).
14. Park, S. J., "Development of Biological Deodorizing Technology for Odor and VOC Removal," *J. Environ. Hi-Technol.*, 28-34(1999).
15. Lee, M. G., Kang, J. H. and Kang, Y. J., "A Study on the Filtration Rate and the Capacity Factor of Brown Seaweed Wastewater with Scoria Filter Bed Height," *HWAHAK KONGHAK*, **30**(6), 731-737 (1992).
16. Lee, M. G. and Suh, K. H., "Study on Adsorption of Heavy Metal Ions by Cheju Scoria," *J. Kor. Environ. Sci. Soc.*, **5**(2), 195-201(1996).
17. Lee, M. G., Bin, J. I., Lee, B. H., Kim, J. K., Choi, H. and Kwon, S. H., "Removal Characteristics of Hydrogen Sulfide in the Biofilter Packed with Volcanic Rock (Scoria)," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(3), 379-384(2001).
18. Cho, K. S., Ryu, H. W. and Lee, N. Y., "Biological Deodorization of Hydrogen Sulfide using Porous Lava as a Carrier of *Thiobacillus Thiooxidans*," *J. Biosci. Bioeng.*, **90**(1), 25-31(2000).
19. Deshussess, M. A., "Transient Behaviour of Biofilters: Start-up, Carbon Balances, and Interactions between Pollutants," *J. Environ. Eng.*, 563-568(1997).
20. Martin, G. T. and Loehr, R. C., "Effect of Periods of Non-use on Biofilter Performance," *Jour. Air and Waste Manage. Assoc.*, **46**, 539-546 (1996).
21. Corsi, R. L. and Seed, L., "Biofiltration of BTEX: Media, Substrate, and Loadings Effects," *Environ. Prog.*, **14**, 151-158(1995).
22. Zhou, Q., Huang, Y. L., Tseng, D. H., Shim, H. and Yang, S. T., "A Trickle Bed Fibrous-bed Bioreactor for Biofiltration of Benzene in Air," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **73**, 359-368(1998).
23. Sene, L., Converti, A., Felipe, M. G. A. and Zilli, M., "Sugarcane Bagasse as Alternative Packing Material for Biofiltration of Benzene Polluted Gaseous Streams; a Preliminary Study," *Bioresource Technol.*, **83**, 153-157(2002).
24. Kennes, C., Cox, H. H. J., Doddema, H. J. and Harder, W., "Design and Performance of Biofilters for the Removal of Alkylbenzene Vapors," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **66**, 300-304(1996).
25. Lu, C., Lin, M. R. and Chu, C., "Effects of pH, Moisture, and Flow Pattern on Trickle-Bed Air Biofilter Performance for BTEX Removal," *Adv. in Environ. Res.*, **6**, 99-106(2002).
26. Oh, Y. S. and Bartha, R., "Construction of a Bacterial Consortium for the Biofiltration of Benzene, Toluene and Xylene Emissions," *J. Microbiology and Biotechnol.*, **13**(6), 627-632(1997).
27. Atlas, R. M. and Bartha, R., "Handbook of Microbiological Media," CRC Press, Boca Raton, FL(1995).
28. Ottengraf, S. P. P., in Rehm, H. J. and Reed, G.(ed.), "Exhaust Gas Purification," *Biotechnology*, Vol. 8, VCH Verlagsgesellschaft, Wen-

- heim, 425-452(1986).
29. Hartenstein, H. V., "Biofiltration and Odor Control Technology for a Wastewater Treatment Plant," M.S. Thesis. Univ. of Florida, Gainesville, FL(1987).
30. Leson, G. and Winer, A. M., "Biofiltration: An Innovative Air Pollution Control Technology for Benzene, Toluene, Xylene Emissions," *J. Air and Waste Manage. Assoc.*, **41**, 1045-1053(1991).
31. Kiared, L. B., Brzezinski, R., Viel, G. and Heitz, M., "Biological Elimination of VOCs in Biofilter," *J. of Envir. Progress.*, **15**(3), 148-152(1996).
32. Shareefdeen, Z. and Baltzis, B., "Biofiltration of Toluene Vapor under Steady-State and Transient Conditions: Theory and Experimental Results," *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 4347-4360(1994).
33. Lim, J. S., Koo, J. K. and Park, S. J., "Removal of Toluene Gas using Porous Ceramic Biofilter," *J. Kor. Soc. Atmosph. Environ.*, **14**(6), 599-606(1998).
34. Namkoong, W. Park, Y. J. and Park, J. S., "Removal of High Concentration Toluene Gas by Granular Activated Carbon and Compost Biofilters," *J. Kor. Solid Waste Eng. Soc.*, **17**(8), 969-977(2000).
35. Ottengraf, S. P. P and Oever, V. D., "Kinetics of Organic Removal from Waste Gases with a Biological Filter," *Biotechnol. Bioeng.*, **25**, 3089-3102(1983).