

## 하이브리드시스템을 이용한 악취폐가스 처리

이은주\* · 임광희†

대구대학교 화학공학과  
712-714 경북 경산시 진량읍 내리리 15  
\*경북대학교 화학공학과  
702-701 대구시 북구 산격동 1370  
(2010년 5월 25일 접수, 2010년 6월 5일 채택)

## Treatment of Malodorous Waste Air Using Hybrid System

Eun Ju Lee\* and Kwang-Hee Lim†

Department of Chemical Engineering, Daegu University, 15 Naeriri, Jillyang-eup, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-714, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, 1370 Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

(Received 25 May 2010; accepted 5 June 2010)

### 요 약

본 연구에서는 광촉매반응기/폐가스 가습조(유동상호기 및 무산소조)를 포함한 바이오필터공정으로 이루어진 하이브리드시스템을 구축하여 폐비공장 또는 공공시설에서 발생하는 황화수소, 암모니아 및 휘발성 유기화합물을 포함한 악취폐가스에 대한 처리효율을 제고하고 종합적인 적정 작업조건을 구축하였다. 악취가스(2 L/min)에 포함된 암모니아(300 ppmv)의 경우 광촉매반응기에서 약 22%가 제거되고, 폐가스 가습조에서 약 55%가 제거되고, 후 공정인 바이오필터에서 나머지인 약 23%가 모두 제거되었다. 악취가스에 포함된 톨루엔(100 ppmv)의 경우 광촉매반응공정에서 약 20%가 제거되고, 폐가스 가습조(유동상 호기 및 무산소조)에서 약 10% 제거되며 마지막 공정인 바이오필터에서 나머지 70% 모두가 제거되었다. 따라서 물에 용해도가 높은 암모니아의 경우에는 폐가스 가습조에서 주로 제거되었고, 용해도가 낮은 톨루엔의 경우는 바이오필터에서 주로 제거되었다. 한편 황화수소(10 ppmv)는 광촉매반응공정에서 거의 처리되고 잔류 trace는 폐가스 가습조에 용해되어서 바이오필터로 인입되는 가습된 feed에서 황화수소가 검지되지 않았다. 폐가스 가습조(유동상호기 및 무산소조)에서의 nitrate 농도는 무산소조에서 발생하는 탈질반응 때문에 무산소조 경우가 유동상호기조보다 약 3 ppm 정도 낮았다. 또한 폐가스 가습조의 용존 암모니아 농도는 실험 시작부터 1,500~2,000 ppm 사이의 높은 값을 유지하였는데, 이는 폐가스 가습조 내부에 있는 용수에 포함된 염화암모늄 및 기타 암모니아성 질소원에 기인한다고 간주된다.

**Abstract** – In this research hydrogen sulfide, ammonia and toluene were designated as the representative source of malodor and VOC, respectively, frequently generated at the compost manufacturing factory and publicly owned facilities. The optimum operating condition to treat the waste air(2 L/min) containing malodor was constructed using photocatalytic reactor/biofilter process with humidifier composed of fluidized aerobic and anoxic reactor. The ammonia(300 ppmv) of fed-waste air was removed by 22, 55 and 23% at the stage of photocatalytic reactor, humidifier and biofilter, respectively. The toluene(100 ppmv) of fed-waste air was removed by 20, 10 and 70% at the stage of photocatalytic reactor, humidifier and biofilter, respectively. Therefore the water-soluble ammonia and the water-insoluble toluene were treated mainly at the stage of humidifier and biofilter, respectively. In addition, hydrogen sulfide(10 ppmv) was almost treated at the stage of photocatalytic reactor and its negligible trace was absorbed in humidifier so that it was not detected before biofilter process. The nitrate concentration of the process water from anoxic reactor was found lower by 3 ppm than that from fluidized aerobic reactor. Besides, the dissolved ammonia-nitrogen concentration of the process water from humidifier remained at the high value of 1,500~2,000 ppm, which may be attributed to the existence of ammonium chloride and other source of ammonium nitrogen.

**Key words:** Hybrid Process, Waste-Air, Biofilter, Photocatalytic Reactor, Humidifier, Fluidized Aerobic Reactor, Anoxic Reactor

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: khlim@daegu.ac.kr

## 1. 서 론

여러 종류의 폐기물 내의 오염물을 제거하기 위하여 생물학적 프로세스의 용도는 점차 증가되어 왔다. 이런 프로세스 중에서 바이오 필터는 효과적인 대기오염 방지기술로서 떠오르고 있다. 바이오 필터는 알려진 바와 같이 악취 제거와[1-11] 폐가스에서의 휘발성 유기물 제거에[12-22] 다른 프로세스와 비교 시에 뛰어나다. 바이오 필터란 오염물을 분해할 수 있는 미생물들이 자연적으로 고정화되어 있는 다공성의 충전물들을 습도가 있는 오염된 공기가 통과하는 반응기이다. 오염된 공기 또는 폐가스는 인공 또는 자연의 지지 미 다움에 고정되어 있는 미생물막을 통과하고, 오염된 공기 내의 오염원들은 생분해하는 미생물들이 산화시킬 수 있도록 충전층의 미 다움 표면 또는 내부로 흡수된다. 최적조건 하에서 오염물들은 수용성 배출 물질을 형성하지 않고 물과 이산화탄소로 완전히 생분해 되어진다.

황화수소를 포함한 가스의 바이오필터에 의한 탈취연구는 Oyarzun 등[4], Cho 등[5], Wani 등[6] 및 Chung 등[7-9]과 같은 연구자들에 의하여 수행되었다. 황화수소를 포함한 폐가스의 처리를 위한 바이오필터 공정에서 중요한 인자 중의 하나는 미생물담체에 고정화할 미생물의 선정으로서 황산화박테리아는 *Thiobacillus*와 *Filamentous* 황박테리아 등이 있는데 *Thiobacillus*는 산성 pH에서 최적활성을 보이며 강산성조건에서도 성장과 물질대사를 할 수가 있다고 알려져 있다[3]. 한편 황화수소와 휘발성 유기화합물(VOC)을 동시 처리할 경우에, 주로 중성 pH에서 최적 활성을 보이는 VOC의 분해미생물들은 황화수소의 많은 부하에서 유발되는 어느 정도 이하의 강한 산성 pH에서는 활성을 잃어서 동시처리가 어렵다고 알려져 있다[10]. 이와 같이 퇴비공장이나 공공시설물에서 배출되는 폐가스는 일반적으로 황화수소 외에도 암모니아 및 톨루엔과 같은 VOC가 포함되어 있는데 제한된 조건(pH)으로 인하여 하나의 바이오필터로 동시에 오염원들을 제거하는 것은 어렵다. Cox and Deshusses [10]는 biotrickling filter를 사용하여 폐가스 중에 포함된 황화수소(170 ppmv까지)와 톨루엔(2.2 g/m<sup>3</sup>/h까지)의 동시처리를 수행하였다. 또한 Chung[23]은 황화수소, 암모니아 및 아민을 포함한 가스의 악취제거 특성을 실험하였는데 황화수소가 100 ppm 정도이고 암모니아가 1 ppm이하의 아주 적은 저농도일 때는 두가지 악취물질이 모두 제거되었지만, 100 ppm의 황화수소와 15 ppm 정도의 저농도의 암모니아의 경우 황화수소는 모두 제거되어도 암모니아 제거율은 85%에 지나지 않았다. Park and Seo[24]는 wood charcoal을 미생물담체로 하여 황화수소와 암모니아 악취제거에 대한 연구를 하였다. 이 연구에서 황화수소와 암모니아의 혼합가스에 대한 바이오필터의 제거효율은 각각의 단독가스에 대한 제거효율과 비교할 때에 황화수소의 제거율에 대하여는 두 가스의 혼합이 그다지 영향을 미치지 않았으나 황화수소의 유입농도가 높아짐에 따라서 pH가 3까지 떨어지면서 암모니아의 제거율은 60%까지 저하되었다. 이와 같이 암모니아질소의 처리는 거의 중성 pH에서 수행되므로 낮은 pH를 선호하는 *Thiobacillus*균과 적정 pH가 다르다.

Ramiro and Danny[25]는 mushroom퇴비의 재료로서 사용되는 계분으로부터 미생물활성에 의하여 발생하는 암모니아의 농도는 너무 높아서 인간 및 동물 모두에게 위해하다고 보고하였다. 축분을 퇴비원료로 사용할 경우 호기성발효에 있어서 악취성분 발생량에 대하여, Kim and Choi[26]는 계분의 경우 암모니아와 아민류가

373~899 ppm이고 황화수소의 발생량은 0.3~2.92 ppm으로 보고하였다. 한편 돈분의 경우는 암모니아와 아민류가 275~784 ppm이었다. Kazutaka 등[27]은 암모니아 발생농도가 최고 2,500 ppm이라고 보고하였다. 이와 같이 퇴비의 생산과정에서의 발생하는 암모니아 농도는 황화수소에 비하여 매우 높아서 바이오필터를 사용하여 발생하는 황화수소, 암모니아 및 휘발성 유기화합물을 제거할 때에 상대적으로 낮은 농도의 황화수소는 모두 제거되는 반면에 암모니아는 황산이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)의 생성으로 인한 낮은 pH에서 황화수소의 높은 제거율만큼 미생물에 의한 제거가 어렵다.

한편 AOP(Advanced Oxidation Processes)는 미생물에 난분해성인 용존 유기물을 발생된 OH 라디칼로 분해하여 작은 BDOC(Biologically degradable organic compound)를 생성시켜서 미생물 처리가 용이하도록 하여준다고 보고되고 있다[28,29]. 악취폐가스 처리를 위한 바이오필터의 경우에도 미생물막이 부착된 담체의 표면은 고정된 액상층으로 둘러싸여서 폐가스로부터 흡수된 용존 유기물을 함유하므로, AOP로서 광촉매반응을 전 공정으로서 선택하고 악취폐가스처리에 적용시켜서 용존 유기화합물을 BDOC로 전환하여 후 공정으로서의 기존 바이오필터의 처리효율을 배로 제고하였음이 Lim 등[20]에 의해서 보고되었다.

당 연구에서는 황화수소보다 훨씬 농도가 높은 암모니아를 포함하고 있는 악취폐가스에 대한 동시처리를 위하여 암모니아의 물에 대한 더욱 큰 흡수성을 이용하여 용해된 암모니아를 산화시키고 탈 질하여 질소가스로 처리하는 유동상 호기/무산소조를 바이오필터로 유입되는 폐가스에 적당한 습도를 제공하는 가습조(Humidifier)로서 활용하였다. 이와 같이 가습조(유동상 호기/무산소조)를 포함한 바이오필터시스템을 후 공정으로 하고 광촉매반응을 전 공정으로 통합한 하이브리드시스템을 퇴비공장 또는 공공시설에서 발생하는 악취폐가스처리에 활용하였다. 퇴비공장 또는 공공시설에서 발생하는 악취폐가스의 대표적인 제거대상 오염원으로서, 악취오염원으로서 황화수소 및 암모니아를, 휘발성유기화합물로서 가장 흔하게 발생하는 톨루엔을 각각 선정하고, 광촉매반응기/폐가스 가습조(유동상호기 및 무산소조)를 포함한 바이오필터공정으로 이루어진 하이브리드시스템을 구축하여 악취폐가스에 대한 처리효율을 제고하고 종합적인 적정 작업조건을 구축하였다.

## 2. 실 험

### 2-1. 악취폐가스처리 실험장치

오염원을 함유한 폐가스가 전 처리로서 광촉매반응기를 통과하고 바이오필터로 후 처리되었을 때의 바이오필터의 처리용량이 배 이상 증가하는 유기오염원에 대한 시너지효과[20]를 활용하여, 광촉매반응기, 폐가스 가습조 시스템과 바이오필터로 이루어진 Fig. 1과 같은 하이브리드시스템을 구축하였다.

#### 2-1-1. 암모니아/황화수소/톨루엔 공급시스템

Figs. 2 및 3과 같은 암모니아/황화수소/톨루엔 feeding 시스템을 구축하였다. Fig. 2에서와 같이 황화수소 가스는 염화수소와 zinc sulfide와 반응하여 발생시키고, lead acetate로서 잔류염화수소를 제거하였다. 한편 암모니아 가스는 암모니아 수용액으로 공기를 통과시켜서 발생시키고 blower(Young Nam Yasunnaga, 토출압력; 0.12 kg/cm<sup>2</sup>, 최대유량; 43 L/min)에서 적당량의 공기를 주입하고 mixing chamber에서 혼합하여 황화수소와 암모니아를 각각 10 ppm

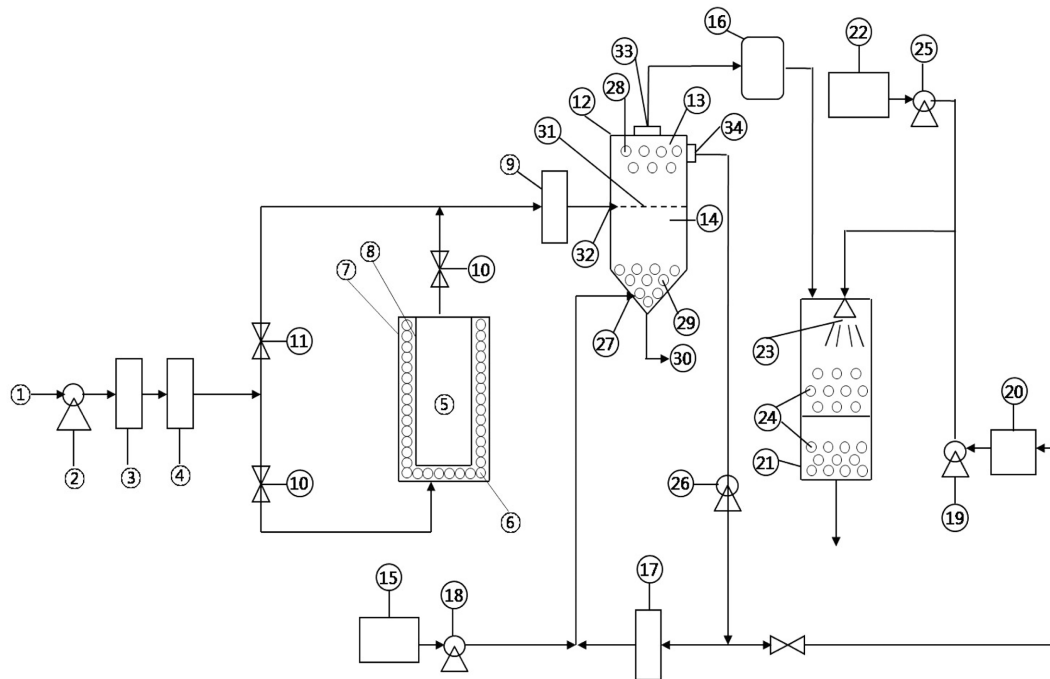


Fig. 1. Hybrid system composed of photocatalytic reactor and biofilter with humidifier composed of fluidized aerobic and anoxic reactor.

- |   |                               |                                     |
|---|-------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Waste-air feeding system             | 13. Fluidized aerobic reactor | 24. Biofilter packing media         |
| 2. Blower                               | 14. Anoxic reactor            | 25. Medium pump                     |
| 3. Flow meter                           | 15. Makeup water tank         | 26. Recycling pump                  |
| 4. Analyzer                             | 16. Analyzer                  | 27. Recycled process-water entrance |
| 5. UV-lamp                              | 17. Analyzer                  | 28. Fluidized aerobic media         |
| 6. TiO <sub>2</sub> -coated glass beads | 18. Makeup water pump         | 29. Anoxic media                    |
| 7. Photocatalytic reactor               | 19. Spray water pump          | 30. Drain                           |
| 8. Quartz tube                          | 20. Sparay water tank         | 31. Partition                       |
| 9. Analyzer                             | 21. Biofilter                 | 32. Waste-air entrance              |
| 10. Valve                               | 22. Medium tank               | 33. Waste-air exit                  |
| 11. Bypass valve                        | 23. Spary                     | 34. Recycled process-water exit     |
| 12. Humidifier                          |                               |                                     |

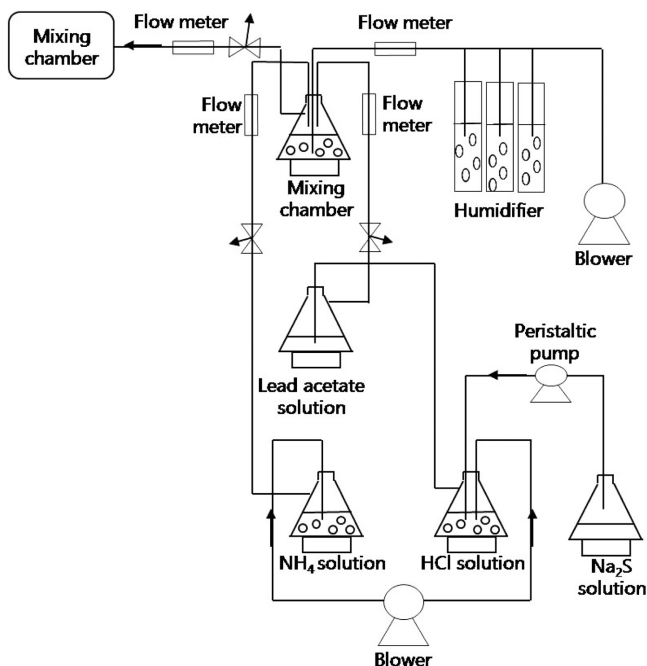


Fig. 2. Schematic diagram of hydrogen sulfide and ammonia feeding system.

및 300 ppm으로 제조하였다. 한편 Fig. 3과 같이 syringe pump를 이용하여 톨루엔을 syringe pump(KD Scientific, Model: KDS200)를 이용하여 약 140 °C 정도로 가열된 관에 주사하여 약 100 ppm 톨루엔 가스를 발생시켰다. 이와 같은 황화수소/암모니아 feeding system과 톨루엔 feeding 시스템을 결합하여 암모니아/황화수소/톨루엔 feeding 시스템을 구축하였다.

#### 2-1-2. 광촉매반응기

본 실험에서 광반응기는 외경, 내경 및 길이가 각각 8, 4 및 47 cm인 환형의 pyrex관을 제작하여 360 nm에서 주파장을 갖는 15 W UV-A램프(437 mm(L)×28 mm(φ), 한성자외선)를 pyrex관의 내경 안에 삽입하였다. 그리고 pyrex관의 내경 및 외경 사이에는 지름이 1 cm인 glass bead를 충전시켰다. 폐가스가 pyrex관에 들어와서 접촉하는 pyrex관의 내부면과 glass bead의 표면은 나노팩에서 구입한 광촉매졸(이산화타이타늄졸)에 dip-coating하여 상온에서 10분 간 건조 후 furnace에서 450 °C의 조건으로 30분 이상 소성시키고 이러한 dip-coating 및 소성공정을 3회 반복 시행하였다.

#### 2-1-3. 폐가스 가습조 시스템

암모니아와 같은 수용성 오염원의 효율적 처리를 위하여 Fig. 4와 같은 유동상호기/무산소조로 이루어진 폐가스 가습조 시스템(9 cm (φ)×15 cm×2단×2 unit(L))을 추가하였다. Fig. 1에서와 같이 악취폐가스가 바이오필터에 인입하기 전에 가습처리를 하기 위한 가습장

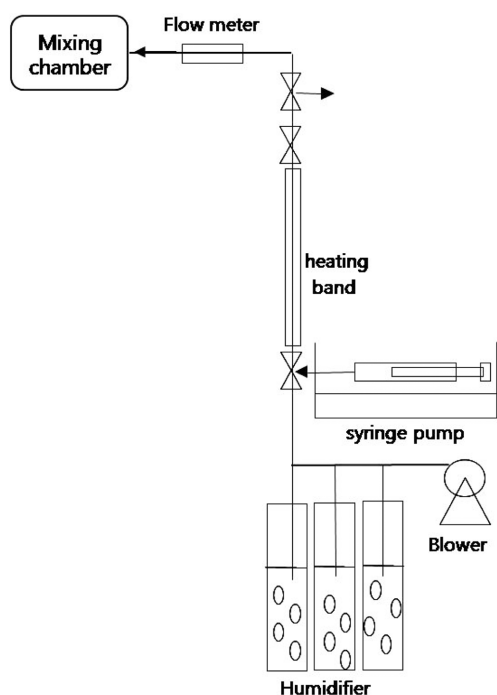


Fig. 3. Schematic diagram of toluene feeding system.

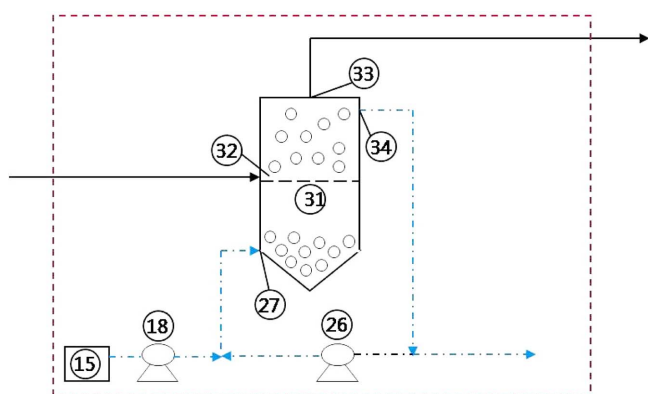


Fig. 4. Schematic diagram of humidifier composed of fluidized aerobic/anoxic reactor.

치로서 유동상 담체를 충전한 Fig. 4와 같은 가습조의 상부인 유동상 호기조를 거쳐서 가습시키고 동시에 유동상 호기조의 용수가 악취오염원 중에서 수용성인 암모니아를 많이 흡수하여 흡수된 암모니아는 유동상 미생물담체인 페타이어담체[30]에 의하여 질산이온으로 산화되고 유동상 호기조의 하부인 무산소조에 반송되어 질소로 환원되며, 특히 암모니아 부하량이 적어진 가습된 악취폐가스는 바이오필터로 이송된다. 폐가스로부터 물에 흡수된 암모니아를 미생물이 활용하게 하기 위하여, 폐가스 가습조 용수로서 Table 1과 같은 암모니아 산화균주인 *Bacillus cereus* L5의 성장 medium을 사용하였다.

#### 2-1-4. 바이오필터

바이오필터(5 cm(φ)×25 cm×2(L); 유효높이 44 cm)는 아크릴을 소재로 한 2개의 관을(지름: 5 cm, 길이 25 cm) 직렬로 연결한 바이오필터를 downflow방식으로 제작하였다. 바이오필터에는 2개의 sampling port를 설치하였고, 담체를 바이오필터 상부관 및 하부관

에 22 cm의 높이로 각각 채워 넣어서 바이오필터의 총 유효높이는 44 cm로 하였다. 두개의 sampling port 중에서 첫번째 port(1단)의 위치는 바이오필터의 하부관에 채워진 담체 높이에서 위로부터 4 cm에 위치하고 두번째 port(2단)는 바이오필터에서 처리되어 나가는 바이오필터 배출구에 설정하였다. 따라서 총 유효높이에 대한 유효높이비율은 1단 및 2단의 경우에 각각 0.6 및 1.0이었다. 바이오필터 담체로서 삼천리탄소에서 구입한 평균지름( $D_p$ )이 2.5 mm인 입상 활성탄(GAC)(BET 비표면적, 1,100 m<sup>2</sup>/g; micro-pore 용적, 0.4~0.6 cc/g; 평균세공반경, 13~20 Å, 0.6 mm인 compost 및 페타이어담체[30] 각각을 같은 부피로 혼합한 담체를 바이오필터에 충전하였다. 바이오필터 운전을 위하여 담체의 일부분을 유기담체(compost)로 하여 미생물에 필요한 영양소를 자체 공급하였고 바이오필터의 윗부분에서 peristaltic pump(Masterflex)를 이용하여 바이오필터 내의 담체의 pH와 수분 유지를 위하여 buffer solution을 바이오필터 위에서 밑으로 약 2 ml/hr로 공급되게 하였다. 바이오필터는 heating band로서 감아서 반응기의 온도유지(35~40 °C)를 하였고 반응기를 포함한 각 장치의 fitting은 swagelok fitting으로 사용하였다.

## 2-2. 미생물 배양 및 고정화

### 2-2-1. 미생물 배양 및 접종

암모니아 분해미생물인 *Bacillus cereus* L5를 분리 동정하였다. *Thiobacillus sp.* IW, *Bacillus cereus* L5 및 *Burkholderia cepacia* G4를 혼합하여 형성된 미생물 consortium 또는 *Bacillus cereus* L5를 다음과 같은 방법으로 배양하였다. 각각의 Petri-dish 안에 있는 *Thiobacillus sp.* IW, *Bacillus cereus* L5 및 *Burkholderia cepacia* G4를 각각 백금으로 긁어서, Tables 1, 2 및 3의 medium에 각각 떨어뜨려서 shaking incubator에 넣은 후에 26 °C에서 200 rpm의 조건으로 각각 배양하였다. 이때에 optical density를 spectrometer를 사용하여 600 nm의 파장에서 3시간마다 측정하여 흡광도가 0.8 이상일 때에 폐가스처리용 바이오필터 담체와 폐가스 가습조 담체에 각각 3가지 동량의 배양 medium을 혼합한 미생물 consortium과 *Bacillus cereus* L5를 접종하였다.

Table 1. Medium composition for *Thiobacillus sp.* IW

Medium component		Medium component	
NH <sub>4</sub> Cl	0.5 g/L	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0.01 g/L
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	4.0 g/L	FeSO <sub>4</sub>	0.05 g/L
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	4.0 g/L	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	0.01 g/L
MgSO <sub>4</sub>	0.8 g/L	CuSO <sub>4</sub>	0.01 g/L
Na <sub>2</sub> -EDTA	0.5 g/L	CoCl <sub>2</sub>	0.01 g/L
ZnSO <sub>4</sub>	0.22 g/L	N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8 g/L
CaCl <sub>2</sub>	0.05 g/L	yeast extract	2 g/L

Table 2. Medium composition for *Bacillus cereus* L5

Composition	Content (g/L)
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.0
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2.0
NH <sub>4</sub> Cl	0.4
MgCl <sub>2</sub>	0.2
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.01
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	8.0
Yeast extract	2.0

**Table 3. Medium composition for *Burkholderia cepacia* G4**

Salt stock solution		Mineral solution	
NaHPO <sub>4</sub>	70 g/L	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.37 g/250 ml
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	30 g/L	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	6.16 g/250 ml
NaCl	50 g/L		
NH <sub>4</sub> Cl	10 g/L		

## 2-2-2. 미생물 담체고정화

### 2-2-2-1. 폐가스 가습조 담체의 미생물고정화

폐가스 가습조(유동상 호기조) 내의 유동상의 페타이어담체에는 암모니아 분해미생물인 *Bacillus cereus* L5를 Table 2와 같은 미생물 medium과 함께 10일간 반송시켜서 페타이어담체에 고정화시켰다.

### 2-2-2-2. 바이오필터 담체의 미생물고정화

황화수소, 암모니아 및 톨루엔을 각각 분해하는 *Thiobacillus* sp. IW, *Bacillus cereus* L5 및 *Burkholderia cepacia* G4를 혼합하여 형성된 미생물 consortium을 3일간 Table 1, 2 및 3의 혼합 medium과 함께 반송시켜서, 동부피의 GAC, compost 및 페타이어담체를 혼합한 바이오필터담체에 고정화하였다.

## 2-3. 악취폐가스처리실험 운전조건

Fig. 1과 같은 광촉매반응기와 유동상호기/무산소조로 이루어진 폐가스 가습조를 추가한 바이오필터로 구성된 하이브리드시스템을, 황화수소, 암모니아 및 톨루엔을 각각 10, 300 및 100 ppm의 feed 농도와 2 L/min의 feed 유량 조건으로 37일 동안 운전하면서 악취 폐가스의 feed 단계, 광촉매반응기 출구, 가습조를 통과한 단계, 바이오필터의 1단 port 및 exit 각각에서의 암모니아, 황화수소 및 톨루엔의 농도를 관찰하였다. 또한 폐가스 가습조의 유동상 호기조 및 혐기조 각각에서의 용존 암모니아성 질소, nitrite 및 nitrate 농도 및 pH 변화를 관찰하였고, 유동상호기/무산소조로 이루어진 폐가스 가습조의 호기조로부터 무산소조로의 반송유량은 10 mL/min이었다.

## 2-4. 분석방법

### 2-4-1. 악취오염원 분석

악취가스가 함유한 황화수소, 암모니아 및 톨루엔의 분석방법은 다음과 같다. Flame photometric detector(FPD)와 silica capillary column(30 m×0.32 mm, 4 μm thickness)을 장착한 가스크로마토그래피(Shimadzu, GC-2010AF)를 RiGas에서 구입한 황화수소(1 ppmv) 및 암모니아(15.4 ppmv) 각각의 표준가스로 calibration을 수행하였고 injection port, 오븐 및 detector의 온도는 각각 100 °C, 50~230 °C와 225 °C를 유지하였다. 공기, 헬륨 및 수소의 유량은 82, 4 및 85 mL/min을 유지하였다. 황화수소 또는 암모니아를 각각 함유한 폐가스가 들어가는 바이오필터의 인입구, 처리되어 나오는 배출구 및 각 sampling port에서 용량이 1L인 테트라 백(1L)을 연결시켜서 황화수소 및 암모니아용 검지관(Gastec, 4LK-4LT 및 4L-4LL(황화수소), 3L-3La 및 3M(암모니아))을 사용하여 각각의 가스내의 황화수소 및 암모니아의 농도를 측정하였다. 한편 톨루엔 분석을 위하여 Flame ionization detector(FID)와 Supelco에서 구입한 SUPELCO WAX™-10 fused silica capillary column(30 m×0.53 mm×2.0 μm)을 장착한 가스크로마토그래피(Shimadzu, GC-17AFAF Ver.3)를 Scott Specialty Gas에서 주문하여 구입한 aromatic 표준가스(Supelco, scotty IV Cat.

No. 501883)로 calibration을 수행하였다. 톨루엔을 함유한 폐가스가 들어가는 바이오필터의 인입구, 처리되어 나오는 배출구 및 각 sampling port에서 톨루엔가스를 250 μL gas-tight-syringe로(Hamilton, USA) 100 μL를 뽑아내어서 가스크로마토그래피의 injector에 주사하여 톨루엔 peak가 용출될 때까지의 retention time에서의 톨루엔의 농도를 측정하였다. Carrier gas는 질소(99.999%)를 사용하였고 적용한 유량은 4 mL/min이었다. injector, oven(column) 및 detector의 운전온도는 각각 200 °C, 90 °C, 250 °C이었다.

한편 페타이어 담체를 충전한 폐가스 가습조 유동상 및 무산소(혐기) 반응조의 질산화율을 측정하기 위하여 각각 용수의 암모니아성 질소(자유암모니아 및 암모늄 이온) 농도를 수질환경오염 공정시험방법에 의하여 spectrophotometer(Shimadzu, UV-1601PC)를 사용하여 측정하였다. 또한 nitrite(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) 및 nitrate(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)의 측정을 위하여 nitrite와 nitrate의 농도를 standard solution으로 calibration하여 ion chromatography(인성크로마텍, DX-120)를 이용하여 측정하였다. 한편 pH 측정은 pH meter(Jenco, Model 1671)를 사용하였다.

### 2-4-2. 미생물담체 특성분석

바이오필터담체의 겔보기밀도는 입상 활성탄과 compost의 혼합물담체 또는 페타이어담체 각각 50 mL의 무게를 재어 각각의 겔보기밀도를 측정하였다. 페타이어담체의 경우는 진공펌프를 사용하여 물로 채운 후에 측정한 겔보기밀도를 이용하여 내부공극률을 구하였다. 또한 바이오필터담체의 함수율의 측정은, 본 실험 후에 바이오필터담체 20 g을 바이오필터반응기에서 채취하여 비커에 담고 dry oven(Sam Heung vacuum dry oven) 안에서 24 시간동안 105 °C에서 건조시킨 후, 건조 전의 담체 무게와 건조 후의 담체 무게 차를 건조 전의 무게로 나누어서 함수율을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 광촉매반응공정 및 폐가스 가습조(유동상호기 및 무산소조)를 포함한 바이오필터로 이루어진 하이브리드시스템에서의 악취 폐가스처리 실험결과

광촉매반응기/반응조(폐가스 가습조)/바이오필터 하이브리드시스템을 운전하여 feed의 광촉매반응기와 폐가스 가습조 처리 후 및 바이오필터 1단 및 exit에서의 각각의 암모니아 농도 추이는 Fig. 5와 같다. 따라서 악취가스에 포함된 총 암모니아 부하의 경우 광촉매반응기에서 약 22%가 제거되고, 폐가스 가습조에서 약 55%가 제거되고, 후 공정인 바이오필터에서 나머진 약 23%가 모두 제거되었다. 한편 광촉매반응기 및 폐가스 가습조에서 처리되는 암모니아 농도는 광촉매반응기/폐가스 가습조/바이오필터하이브리드시스템을 운전하여 각각 약 5일 및 약 14일 후에 정상상태에 도달하였다.

한편 광촉매반응기/폐가스 가습조/바이오필터 하이브리드시스템 각 단계에서의 톨루엔 농도 추이는 Fig. 6과 같다. 악취가스에 포함된 총 톨루엔 부하의 경우 광촉매반응공정에서 약 20%가 제거되고, 폐가스 가습조(유동상 호기 및 무산소조)에서 약 10% 제거되며 마지막 공정인 바이오필터에서 나머지 70% 모두가 제거되었다. 따라서 물에 용해도가 높은 암모니아의 경우에는 폐가스 가습조에서 주로 제거되었고, 용해도가 낮은 톨루엔의 경우는 바이오필터에서 주로 제거되었다. 또한 광촉매반응기 및 폐가스 가습조에서 처리되는 톨루엔 농도는 광촉매반응기/폐가스 가습조/바이오필터 하이브

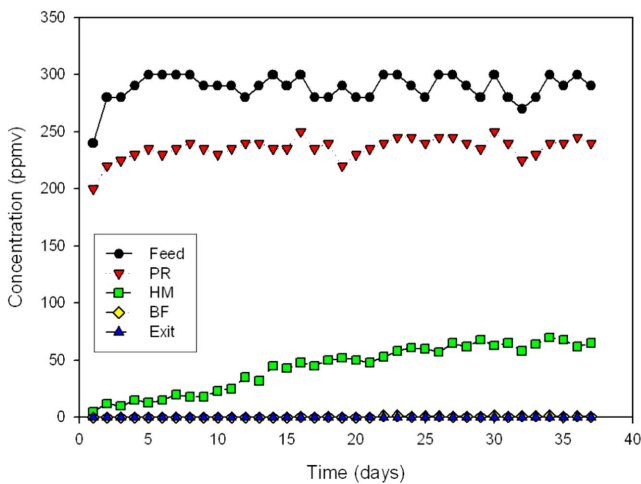


Fig. 5. Time-evolution of ammonia concentration of feed gas, photocatalytic reactor(PR) treated feed, humidified-feed(HM), biofilter(BF) treated feed at 1st sampling port and fully biofilter (Exit) treated at exit.

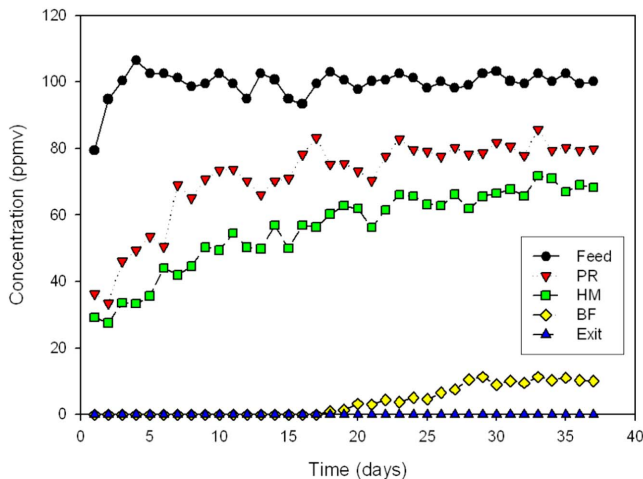


Fig. 6. Time-evolution of toluene concentration of feed gas, photocatalytic reactor(PR) treated feed, humidified-feed(HM), biofilter (BF) treated feed at 1st sampling port and fully biofilter (Exit) treated at exit.

리드시스템을 운전하여 각각 약 10일 및 약 15일 후에 정상상태에 도달하였다. 한편 황화수소는 광촉매반응공정에서 거의 처리되고 잔류 trace는 폐가스가습조에 용해되어서 바이오필터로 인입되는 가습된 feed에서 황화수소가 검지되지 않았다.

폐가스 가습조 내부의 용수에 용존하는 암모니아성 질소,  $\text{NO}_3^-$  이온 농도 및 pH의 시간에 따른 추이는 Fig. 7, 8 및 9와 같다. Nitrite( $\text{NO}_2^-$ ) 농도는 측정 결과 0.002 ppm 정도로서 nitrate( $\text{NO}_3^-$ )에 비하여 상대적으로 너무 작아서 무시하였다. 용존 암모니아 농도는 Fig. 7과 같이 실험 시작부터 1,500~2,000 ppm 사이 값을 유지하였다. 한편 Fig. 8과 같이 폐가스 가습조(유동상호기 및 무산소조)의 nitrate 농도는 무산소조에서 발생하는 탈질반응 때문에 무산소조 경우가 유동상호기조보다 약 3 ppm 정도 낮았다. 단위시간 당 탈질반응이 의하여 제거되는 질소의 양은, nitrite 농도를 무시하고 유동상호기조 및 무산소조 각각에서의 총 암모니아성 질소와 nitrate의 합의 차이에 대한 폐가스 가습조 용수의 재순환 유량의 곱으로

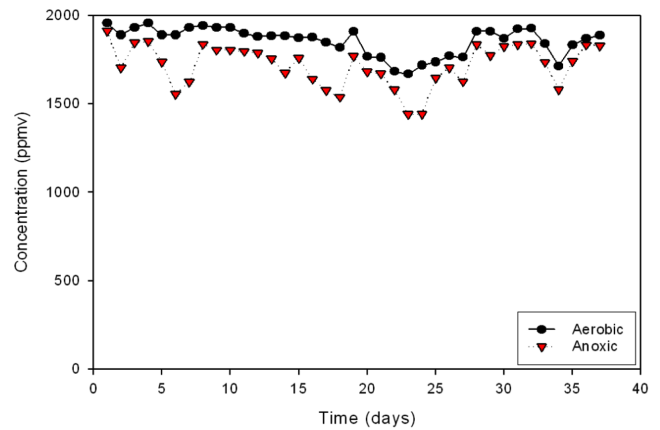


Fig. 7. Time-evolution of dissolved ammonia-nitrogen in aqueous phase of aerobic and anoxic humidifier.

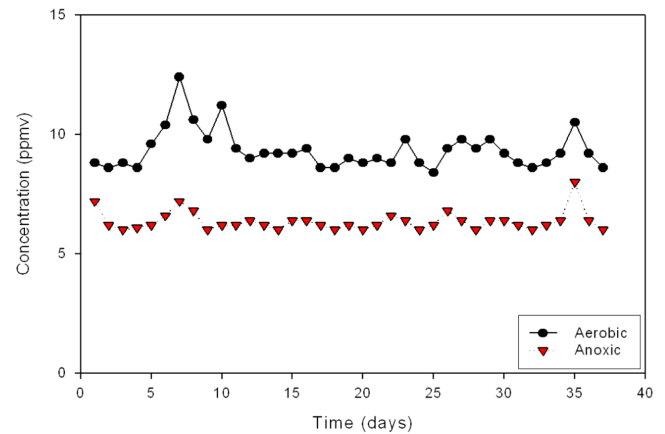


Fig. 8. Time-evolution of  $\text{NO}_3^-$  concentration in aqueous phase of aerobic and anoxic humidifier.

표현될 수 있다. Fig. 7에서 유동상호기조 및 무산소조에서의 총 암모니아성 질소 차이 값은 평균적으로 약 100 mg/L로 나타내어지므로, 폐가스가습조에서 단위시간 당 탈질반응이 의하여 제거되는 질소의 양은 약 1 mg/min으로 산정되어진다. 한편 악취폐가스가 광촉매반응기를 통과한 후에, 폐가스 가습조에서 흡수되는 암모니아 질소 흡수율은 Fig. 5에서 폐가스 가습조 인입농도와 처리농도 차이와 폐가스처리유량의 곱으로 표현되며, 약 0.23 mg/min으로 산출되어진다. 따라서 폐가스 가습조에 단위시간 당 흡수되는 암모니아 질소보다 약 4배 많은 질소가 탈질에 의하여 폐가스 가습조에서 제거되는 것이 관찰되어진다. 반면에 폐가스 가습조 용수에 염화암모늄을 제거한 경우에 폐가스 가습조에서 단위시간당 탈질되는 암모니아질소량은 약 0.2 mg/min으로서, 폐가스 가습조에서 악취폐가스로부터의 암모니아 흡수율과 유사하였다[unpublished data]. Fig. 7에서와 같이 폐가스 가습조의 유동상호기조 용수에 용존되어 있는 암모니아성 질소는 약 1,800~1,900 mg/L로서 매우 높는데, 이는 용수에 포함된 염화암모늄에서 해리된 암모니아성 질소나, 효모 extract에서 발생한 암모니아성 질소에 기인하며, 이러한 암모니아성 질소가 폐가스 가습조에서 흡수된 암모니아질소 외에 추가적으로 질산화 및 탈질되는 것으로 사료된다. 폐가스 가습조 내부에 있는 용수의 초기 pH 값은 Fig. 9와 같이 7이었으나 실험기간 동안 약 8~9 값을 유지하였다.



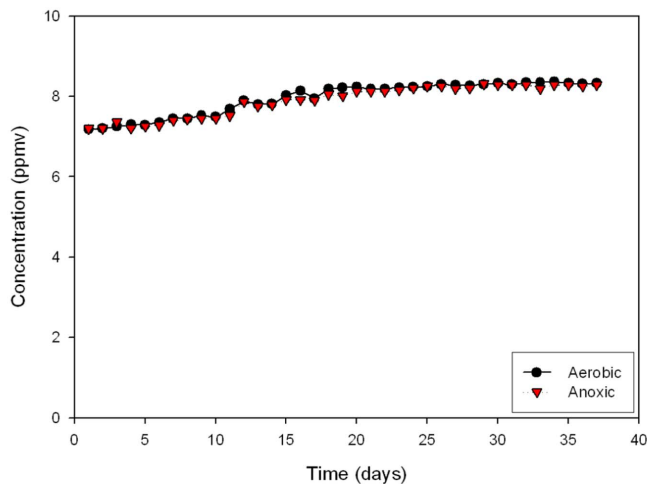


Fig. 9. Time-evolution of pH in aqueous phase of aerobic and anaerobic humidifier.

### 3-2. 미생물 담체특성

#### 3-2-1. 미생물담체의 겔보기밀도, 공극률 및 비표면적

GAC와 compost를 1:1로 섞은 50 ml의 혼합물 겔보기밀도는 0.38 g/ml이었고 페타이어담체의 겔보기 밀도는 0.31 g/ml이었다. 한편 페타이어담체의 내부공극을 진공펌프를 이용하여 물로 채운 후에 측정된 겔보기밀도는 0.55 g/ml이었다. 따라서 페타이어담체의 내부공극율은 24%이었다. 한편 GAC, compost 및 동부피의 GAC/compost 혼합물의 비표면적은 유효지름이 2.5 mm인 GAC의 경우 비표면적이 1,292.6 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>을 얻었고; 유효지름이 0.6 mm인 compost의 경우는 비표면적이 2,980 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>을 얻었다. 한편 동부피의 GAC/compost의 경우는 비표면적이 2,136.3 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>이었다[31].

#### 3-2-2. PH 및 함수율

바이오필터 내부의 미생물 담체(GAC+compost+페타이어담체)의 pH는 pH 7.0과 6.5 사이에서 변화됨을 보였으며, 담체의 건조 후의 무게는 건조 전 20 g에서 9.2 g으로 감소하여 함수율은 54%를 나타내었다.

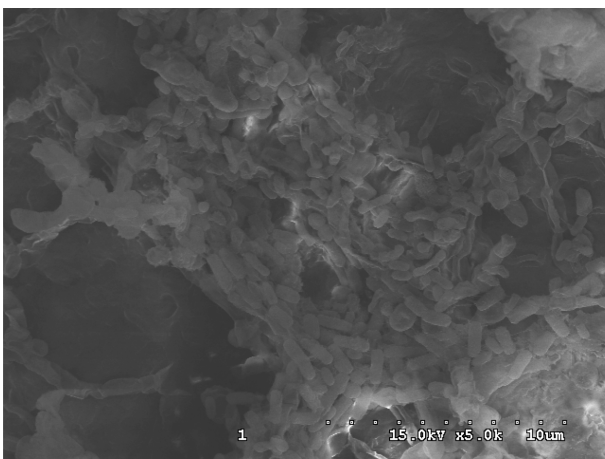


Fig. 10. Microbes observed on the surface of rubber-media made of granular waste-tire and EVA from humidifier by field emission scanning electron microscope(Hitachi, S-4300).

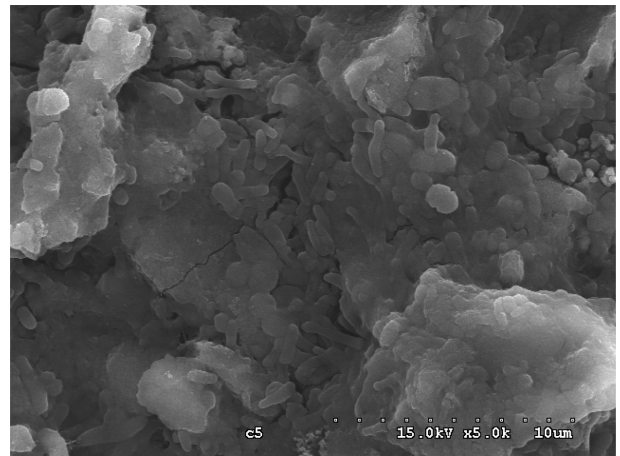


Fig. 11. Consortium of microbes composed of *Thiobacillus* sp. IW, *Bacillus cereus* L5 and *Burkholderia cepacia* G4 observed on the surface of the packing media of biofilter by field emission scanning electron microscope(Hitachi, S-4300).

### 3-3. 고정화 미생물

폐가스 가습조(유동상호기 및 무산소조) 내부에 충전된 페타이어담체에 부착된 미생물 및 바이오필터담체의 표면에서의 *Thiobacillus* sp. IW, *Bacillus cereus* L5 and *Burkholderia cepacia* G4으로 구성된 미생물 컨소시엄을 Fig. 10 및 11에서와 같이 field emission scanning electron microscope(Hitachi, S-4300)의 image로서 관찰하였다.

## 4. 결 론

광촉매반응공정 및 폐가스 가습조(유동상호기 및 무산소조)를 포함한 바이오필터로 이루어진 하이브리드시스템을 이용한 악취폐가스처리에서는, 악취가스에 포함된 총 암모니아 부하의 경우 광촉매반응기에서 약 22%가 제거되고, 폐가스 가습조에서 약 55%가 제거되고, 후 공정인 바이오필터에서 나머지인 약 23%가 모두 제거되었다. 광촉매반응기 및 폐가스 가습조에서 처리되는 암모니아 농도는 광촉매반응기/폐가스 가습조/바이오필터시스템을 운전하여 각각 약 5일 및 약 14일 후에 정상상태에 도달하였다. 악취가스에 포함된 총 톨루엔 부하의 경우 광촉매반응공정에서 약 20%가 제거되고, 폐가스 가습조(유동상 호기 및 무산소조)에서 약 10% 제거되며 마지막 공정인 바이오필터에서 나머지 70% 모두가 제거되었다. 따라서 물에 용해도가 높은 암모니아의 경우에는 폐가스 가습조에서 주로 제거되었고, 용해도가 낮은 톨루엔의 경우는 바이오필터에서 주로 제거되었다. 또한 광촉매반응기 및 폐가스 가습조에서 처리되는 톨루엔 농도는 광촉매반응기/폐가스 가습조/바이오필터시스템을 운전 후 각각 약 10일 및 약 15일 후에 정상상태에 도달하였다. 암모니아의 경우 바이오필터의 첫째 sampling port에서 이미 모두 제거되었고, 톨루엔의 경우는 하이브리드시스템 운전 19일까지는 암모니아와 비슷한 거동을 보였으나, 운전 20일부터는 파과(breakthrough)를 보였다. 그러나 바이오필터 출구에서는 톨루엔도 모두 제거되었다. 한편 황화수소의 경우는 광촉매반응기에서 거의 처리되고 잔류 trace는 폐가스 가습조에서 완전히 용해되어서 바이오필터로 인입되는 가습된 feed에서 황화수소가 검지되지 않았다. 폐가스가습조의 용존 암모니아 농도는 실험 시작부터 1,500~

2,000 ppm 사이 값을 유지하였는데, 이는 폐가스 가습조 내부에 있는 용수에 포함된 염화암모늄 및 기타 질소원에 기인한다고 간주된다. 한편 단위시간 당 탈질반응이 의하여 제거되는 질소의 양은 약 1 mg/min으로 산정되어지며, 악취폐가스가 광촉매반응기를 통과한 후에, 폐가스 가습조에서 흡수되는 암모니아질소 흡수율은 약 0.23 mg/min으로 산출되어졌다. 따라서 폐가스 가습조에 단위시간 당 흡수되는 암모니아질소보다 약 4배 많은 질소가 탈질에 의하여 폐가스 가습조에서 제거되는 것이 관찰되어졌다. 이는 폐가스 가습조의 유동상호기조 용수에 용존되어 있는 암모니아성 질소의 농도가 약 1,800~1,900 mg/l로서 매우 높은데, 이러한 높은 암모니아성 질소가 폐가스 가습조에서 흡수된 암모니아질소 외에 추가적으로 질산화 및 탈질되는 것에 기인한다고 사료된다.

## 감 사

이 논문은 2006년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었습니다(KRF-2006-521-D00147).

## 참고문헌

- Hirai, M., Ohtake, M. and Shoda, M., "Removal Kinetics of Hydrogen Sulfide, Methanethiol and Dimethyl Sulfide by Peat Biofilters," *J. Ferment. Bioeng.*, **70**, 334-339(1990).
- Chris, E., Chris, Q., Peter, B., Jay, W. and Dirk, A., "Odor and Emissions Control Using Biotechnology for Both Collection and Wastewater Treatment Systems," *Chem. Eng. J.*, **113**, 93-104 (2005).
- Islander, R. I., Devinny, J. S., Mansfield, F., Postyn, A. and Shin, H., "Microbial Ecology of Crown Corrosions in Sewers," *J. Environ. Eng.*, **117**, 751-770(1990).
- Oyarzun, P., Arancibia, F., Canales, C. and Aroca, G. E., "Biofiltration of High Concentration of Hydrogen Sulfide Using *Thiobacillus thioparus*," *Process Biochemistry*, **39**, 165-170(2003).
- 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**, 25-31(2000).
- Wani, A. H., Branion, M. R. and Lau, A. K., "Effects of Periods of Starvation and Fluctuating Hydrogen Sulfide Concentration on Biofilter Dynamics and Performance," *J. Hazard. Mater.*, **60**, 287-303(1998).
- Chung, Y.-C., Huang, C. and Tseng, C.-P., "Biodegradation of Hydrogen Sulfide by a Laboratory-scale Immobilized *Pseudomonas putida* CH11 Biofilter," *Biotechnol. Progress*, **12**, 773-778(1996a).
- Chung, Y.-C., Huang, C. and Tseng, C.-P., "Operation Optimization of *Thiobacillus thioparus* CH11 in a Biofilter for Hydrogen Sulfide Removal," *J. Biotechnol.*, **52**, 31-38(1996b).
- Chung, Y.-C., Huang, C. and Tseng, C.-P., "Biological Elimination of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> from Wastegases by Biofilter Packed with Immobilized Heterotrophic Bacteria," *Chemosphere*, **43**, 1043-1050 (2001).
- Cox, H. H. J. and Deshusses, M. A., "Co-treatment of H<sub>2</sub>S and Toluene in a Biotrickling Filter," *Chem. Eng. J.*, **87**, 101-110(2002).
- Shareefdeen, Z., Herner, B., Webb, D., Verhaeghe, L. and Wilson, S., "An Odor Predictive Model for Rendering Applications," *Chem. Eng. J.*, **113**, 215-220(2005).
- Ottengraf, S. P. P., Exhaust gas purification, Biotechnology (H.J., Rehm, G. Reed, eds) Vol. 8, pp.426-452, VCH, Weinheim, Germany(1986).
- Deshusses, M. A., Hamer, G. and Dunn, I. J., "Behaviour of Biofilters for Waste Air Biotreatment. 1. Dynamic Model Development," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1048-1058(1995).
- Deshusses, M. A. and Dunn, I. J., Modelling experiments on the kinetics of mixed-solvent removal from waste gas in a biofilter, Proceedings of the 6th European Congress on Biotechnology (L. Alberghina, L. Frontali and P. Sensi eds.), pp.1191-1198, Elsevier Science B. V.(1994).
- Deshusses, M. A. and Hamer, G., "The Removal of Volatile Ketone Mixtures from Air in Biofilters," *Bioprocess Eng.*, **9**, 141-146(1993).
- Lim, K.-H. and Lee, E. J., "Biofilter Modeling for Waste Air Treatment: Comparisons of Inherent Characteristics of Biofilter Models," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(2), 315-327(2003).
- Buchner, R., "Auswirkungen Verschiedener Betriebszustände in der Biologischen Abluftreinigung am Beispiel von Biofiltern," Ph. D. Thesis, T. U. Wien, Austria(1989).
- Leson, G. and Winer, A. M., "Biofiltration: An Innovative Air Pollution Control Technology for VOC Emissions," *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **41**, 1045-1054(1991).
- Sorial, G. A., Smith, F. L., Suidan, M. T. and Biswas, P., "Evaluation of Trickle Bed Biofilter Media for Toluene Removal," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **45**, 801-810(1995).
- Lim, K. H., Park, S. W., Lee, E. J. and Hong, S. H., "Treatment of Mixed Solvent Vapors with Hybrid System Composed of Biofilter and Photo-catalytic Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(1), 70-79(2005).
- Lim, K.-H., Park, S. W. and Lee, E. J., "Effect of Temperature on the Performance of a Biofilter Inoculated with *Pseudomonas putida* to Treat Waste-air Containing Ethanol," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(6), 922-926(2005).
- Lim, K. H. and Park, S. W., "The Treatment of Waste-air Containing Mixed Solvent Using Biofilter: 1. Transient Behavior of Biofilter to Treat Waste-air Containing Ethanol," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(6), 1161-1167(2004).
- Chung, Y.-J., "Odor Removal by Using Compost and Granular Scrap Tires," *J. KSWW*, **13**(1), 43-53(1999).
- Park, S. J. and Seo, J. S., "A Study on H<sub>2</sub>S/NH<sub>3</sub> Odor Removal Using Wood - Charcoal," *J. Korean Solid Waste Engineering Society*, **17**(3), 243-251(2000).
- Ramiro, G. M. and Danny, L. R., "Compatibility of Ammonia Suppressants Used in Poultry Litter with Mushroom Compost Preparation and Production," *Bioresour. Technol.*, **97**, 1679-1686 (2006).
- Kim, K. Y. and Choi, H. L., "Animal Residue and Environment : On-site Evaluation on Odor Emissions from Livestock Manure Composting Facilities in the Han River Basin," *J. Anim. Sci. & Technol. (Kor.)*, **43**(6), 1005-1018(2001).
- Kazutaka, K., Takashi, O., Mitihiko, Y., Akane, K., Takako, N., Sigenori, M. and Tomoko, N., "Emissions of Malodorous Compounds and Greenhouse Gases from Composting Swine Feces," *Bioresour. Technol.*, **56**, 265-271(1996).
- Fami, Nishihima, W. and Okada, M., "Improvement of DOC Removal by Multi-stage AOP Biodegradation Process," *In Pro-*



- ceeding of Enviro 2002 & IWA 3rd World Water Conference*, Melbourne, Australia(2002).
29. Scheck, C. K. and Frimmel, F. H., "Degradation of Phenol and Salicylic Acid by Ultraviolet Radiation/Hydrogenperoxide/Oxygen," *Water Res.*, **29**(10), 2346-2352(1995).
30. Lim, K.-H., Jung, Y.-J., Park, L. S. and Min, K.-S., "Preparation and Characteristics of Media from Waste Tire Powder for Wastewater Treatment," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(5), 600-606(2001).
31. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Evaluation of Adsorption Characteristics of the Media for Biofilter Design," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(5), 808-815(2008).