Korean Chem. Eng. Res., 52(2), 240-246 (2014)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2014.52.2.240
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

황화수소와 암모니아를 함유한 악취폐가스의 세미파일럿 규모 바이오필터 처리: 2. 분리 미생물들을 접종한 담체를 충전한 바이오필터 운전

임광희†

대구대학교 화학공학과, 산업 및 환경폐가스연구소
712-714 경북 경산시 진량읍 내리리 15
(2014년 1월 15일 접수, 2014년 2월 10일 수정본 접수, 2014년 2월 13일 채택)

Semi-pilot Scaled Biofilter Treatment of Malodorous Waste Air Containing Hydrogen Sulfide and Ammonia: 2. Performance of Biofilter Packed with Media Inoculated with a Consortium of Separated Microbes

Kwang-Hee Lim†

Deptartment of Chemical Engineering, Daegu University, Research Institute for Industrial and Environmental Waste Air Treatment, 15 Naeri-ri, Jillyang-eup, Gyungsan-si, Gyeongbuk 712-714, Korea
(Received 15 January 2014; Received in revised form 10 February 2014; accepted 13 February 2014)

요 약

황화수소와 암모니아를 포함한 악취폐가스를 처리하기 위하여 여러 semi-pilot 바이오필터 운전 조건 하에서 *Bacillus cereus* DAH-1056과 *Arthrobacter* sp. KDE-0311를 고정한 semi-pilot 바이오필터 시스템을 운전하였다. Semi-pilot 바이오필터 운전조건에서 *Thiobacillus* sp. IW와 반송슬러지를 고정한 바이오필터의 황화수소 removal efficiency는 약 80%이었고 암모니아의 removal efficiency는 약 50% 정도이었던 반면에 *Bacillus cereus* DAH-1056과 *Arthrobacter* sp. KDE-0311를 고정한 본 연구에서 황화수소의 removal efficiency는 약 90%이었고 암모니아의 removal efficiency는 약 60% 정도이었다. 따라서 본 연구에서 *Thiobacillus* sp. IW와 반송슬러지를 고정한 semi-pilot 바이오필터의 경우를 기준으로 황화수소 및 암모니아의 removal efficiency가 각각 약 13% 및 20% 정도 제고되었다. 또한 본 연구에서는 암모니아의 최대 elimination capacity가 약 35 g/m^3/h로서 *Thiobacillus* sp. IW와 반송슬러지를 고정한 semi-pilot 바이오필터의 경우보다 3~5 g/m^3/h 정도 제고되어 10~17% 더욱 높았다. 한편 본 연구의 황화수소의 최대 elimination capacity는 약 63 g/m^3/h 정도로 약 15% 증가하였다. 본 연구에서는 같은 inlet load의 황화수소라 할지라도 높은 농도의 황화수소가 낮은 농도의 황화수소보다 바이오필터의 암모니아 처리를 더 어렵게 하거나, 같은 inlet load의 암모니아라 할지라도 낮은 농도의 암모니아의 경우가 높은 농도의 암모니아보다 더 큰 removal efficiency와 elimination capacity를 갖는 것이 관찰되었다. 본 연구에서의 황화수소 최대처리용량은 황화수소와 암모니아를 동시처리 하였음에도 불구하고 황화수소만을 바이오필터로 처리한 선행연구에서의 황화수소 최대처리용량을 초과하거나 비슷하였다. 또한 본 연구에서는 바이오필터로 황화수소와 암모니아를 동시처리한 선행연구보다 더 높은 암모니아 제거용량을 보였다.

Abstract – A semi-pilot biofilter inoculated with the microbes consortium of *Bacillus cereus* DAH-1056 and *Arthrobacter* sp. KDE-0311 was operated under various operating conditions in order to treat malodorous waste air containing both hydrogen sulfide and ammonia. When both hydrogen sulfide and ammonia contained in malodorous waste air were treated simultaneously by semi-pilot biofilter inoculated with *Thiobacillus* sp. IW and return-sludge, the removal efficiencies of hydrogen sulfide and ammonia were ca. 80% and ca. 50%, respectively. On the other hand, in this study, the removal efficiencies of hydrogen sulfide and ammonia were ca. 90% and ca. 60%, respectively. Therefore, the removal efficiencies of hydrogen sulfide and ammonia were enhanced by ca. 13% and 20%, respectively, compared to the semi-pilot biofilter inoculated with *Thiobacillus* sp. IW and return-sludge. In addition, in this study, the maximum elimination capacities of hydrogen sulfide and ammonia were enhanced by ca. 15% (8 g/m^3/h) and 10~17% (3~5 g/m^3/h), respectively. In this study, it was observed either that in case of even a same inlet load of hydrogen sulfide, a higher concen-

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khlim@daegu.ac.kr
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

tration of hydrogen sulfide causes more difficulties in treating ammonia containing in waste air than a lower one, or that in case of even a same inlet load of ammonia, a lower concentration of ammonia results in higher removal efficiency and elimination capacity than a higher one. Even though hydrogen sulfide and ammonia were treated simultaneously by a biofilter in this study, the maximum elimination capacity of hydrogen sulfide in this study exceeded or was similar to that in previous study of biofilter treating only hydrogen sulfide. In addition, this study showed the higher maximum elimination capacity of ammonia than other previous investigation of biofilter treating hydrogen sulfide and ammonia simultaneously.

Key words: Semi-pilot Biofilter, Malodorous Waste-air, Hydrogen Sulfide, Ammonia

1. 서 론

생물학적 악취제거 방법은 담체에 악취분해미생물을 고정화시켜서 반응기에 충전한 바이오필터 처리 등이 있는데, 경제적이고 2차 오염을 유발하지 않는 바이오필터는 다른 프로세스보다 악취제거에 뛰어나다고 보고되고 있다[1-12]. 하수처리장에서 발생하는 악취에 대한 제거성능을 평가하기 위하여 바이오필터, 바이오트리클링필터(biotrickling filter)와 중공사(hollow fiber) 멤브레인 생물반응기의 악취제거성능을 비교하였을 때에, 바이오필터는 유일하게 모든 악취오염원에 대하여 안정적인 높은 제거효율을 보였다[13]. 황화수소를 포함한 가스의 바이오필터 또는 바이오필터관련 하이브리드공정에 의한 탈취연구는 Oyarzun 등[4], Cho 등[5], Wani 등[6], Chung 등[7-10], Filho 등[14], Kim 등[15] 및 Lee와 Lim[16]과 같은 연구자들에 의하여 수행되었다.

Ramiro와 Danny[17]는 mushroom 퇴비의 재료로서 사용되는 계분으로부터 미생물활성에 의하여 발생되는 암모니아의 농도는 너무 높아서 인간 및 동물 모두에게 위해하다고 보고하였다. 축분을 퇴비원료로 사용할 경우 호기성발효에 있어서 악취성분 발생량에 대하여, Kim과 Choi[18]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[19]은 암모니아 발생농도가 최고 2,500 ppm이라고 보고하였다. Oyarzun 등[4]은 기상에서 355 ppm의 고농도 황화수소를 *Thiobacillus thioparus*를 고정한 바이오필터로 처리하였고 황화수소의 최대제거용량은 55 g/m^3/h라고 보고하였다. Filho 등[14]은 황화수소를 함유한 폐가스를 처리하는 바이오필터의 성능을 평가하였다. 바이오필터의 충진제로서 폴리우레탄 폼, 코코넛 섬유소와 사탕수수 bagasse를 사용하였고 황화수소 제거용량은 각각 17.8~66.6, 18.9~68.8 및 18.7~72.9 g/m^3/h이었다. Kim 등[15]은 sodium alginate와 polyvinyl alcohol에 미생물을 고정한 바이오담체를 충전한 바이오필터로 폐가스에 함유된 황화수소를 제거하였는데, 13 g H_2S/m^3/h의 황화수소 부하에서 최대제거용량은 8 g H_2S/m^3/h를 나타내었다. Akdeniz 등[20]은 돼지변을 접종한 소나무 nugget과 화산암을 바이오필터 담체로 하여 황화수소, 암모니아, total reduced sulfur(TRS), 메탄 및 N_2O를 기상에서 제거하였는데, 유입농도는 각각 108, 2.6, 111, 31 및 0.4 ppm이었고 대응하는 제거율은 각각 56, 88, 87, 25 및 0.7%이었다. Malhautier 등[21]은 입상슬러지로 바이오필터를 충전하여 기상에서 황화수소와 암모니아가 혼합된 폐가스를 처리하였는데, 황화수소 및 암모니아 각각 28.3 g H_2S/m^3/h 및 3.5 g NH_3/m^3/h의 부하에서 각각 100%와 80%의 처리효율을 보였다고 보고하였다. Chung 등[9]는 농도가 5-65 ppm 범위 내에 있는 황화수소와 암모니아가 혼합된 폐가스를 종속영양균인 *Pseudomonas putita* CH11과 *Arthrobacter oxydans* CH8을 고정한 바이오필터로 처리하였는데, 황화수소 및 암모니아 제거효율이 96% 이상이었다고 보고하였다. Lee와 Lim[22]는 암모니아 흡수처리조를 악취폐가스의 바이오필터 가습조로 설계하고 광촉매반응공정을 포함한 하이브리드시스템을 이용하여 고농도의 암모니아, 저농도의 황화수소 및 톨루엔을 동시 함유한 악취폐가스를 처리하였다. Chen 등[23]은 compost와 슬러지를 충전물로 활용한 바이오필터를 운전하여 암모니아 배출가스 처리를 수행하였는데, 각각 288 및 243 g/m^3/day의 최대 암모니아 제거율을 보고하였다. 한편 Lee 등[24]은 semi-pilot 규모 바이오필터시스템의 황화수소와 암모니아 각각의 제거 특성을 조사하기 위하여, 입상 활성탄(GAC), compost 및 폐타이어담체 각각을 같은 부피로 혼합한 담체에 *Thiobacillus* sp. IW와 반송슬러지를 고정한 후에 바이오필터를 충전하여 운전하였다. 이 연구에서 황화수소와 암모니아의 혼합가스에 대한 바이오필터의 제거효율은 각각의 단독가스에 대한 제거효율과 비교할 때에 황화수소의 제거율보다 암모니아 제거효율에 대하여 두 가스의 혼합이 더 크게 영향을 미쳐서 황화수소의 유입농도가 높아짐에 따라서 암모니아의 제거율은 50%까지 저하되었다.

본 연구에서는 퇴비공장 또는 공공시설에서 발생되는 악취폐가스의 대표적인 제거대상 오염원인 황화수소와 암모니아를 동시 함유 악취폐가스를 처리하기 위하여 황화수소 및 암모니아처리를 위하여 축분으로 오염된 토양에서 분리 및 동정한 미생물들을 담체에 고정하고 충전한 semi-pilot 바이오필터시스템을 Lee 등[24]과 같은 조건으로 운전하여 황화수소와 암모니아 각각의 제거 특성을 조사하고 Lee 등[24]을 중심으로 선행연구자의 연구결과와 비교하였다.

2. 실 험

2-1. Semi-pilot 바이오필터시스템 장치

Semi-pilot 바이오필터시스템을 Lee 등[24]과 같은 방법으로 Fig. 1과 같이 구축하였다. 아크릴을 소재로 한 바이오필터를 하향류 방식으로 운전하기 위하여 아크릴관(내경=9.5 cm; 길이=16 cm)의 5단으로 이루어진 반응기(총 높이=80 cm)를 제작하였다. 당 실험은 바이오필터시스템에서 5개의 sampling port를 각각 설치하고, feed, 바이오필터 3단 및 exit에서 폐가스의 처리분석을 하였다. 바이오필터는 담체를 바이오필터 각 단에 7.5 cm의 높이로 각각 채워 넣어서 바이오필터의 총 유효높이는 37.5 cm로 하였다. 바이오필터에는 평균지름(Dp)이 3 mm인 입상 활성탄(GAC), 0.6 mm인 compost 및 자체 제작한 폐타이어담체[25] 각각을 같은 부피로 혼합한 담체를 사용하였다. 담체의 일부분은 유기담체(compost)로 선정하여 미생물에 필요한 무기영양소를 자체 공급하였고 바이오필터의 윗부분에서 peristaltic pump(Masterflex)를 사용하여 바이오필터 내의 담체의 pH와 수분 유지를 위하여 buffer solution을 바이오필터 위에서 밑으로 간헐적으로 공급되게 하였다. 각 바이오필터는 temperature controller가 부착된 heating band로 감아서 반응기의 온도유지(30 ºC)를 하였고

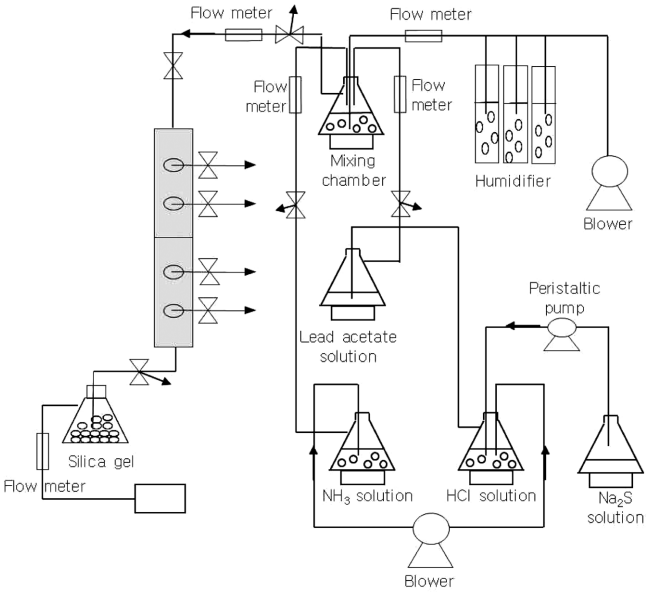

Fig. 1. Schematic diagram of semi-pilot biofilter-system.

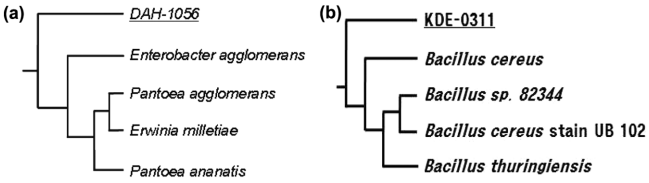

Fig. 2. Dendrogram derived from Cluster-X (Kyoto University Bioinformatics Center) of 16S rRNA gene sequences of isolate microbes (a,b). Sequence was aligned with 16S rRNA sequences obtained from a BLAST search of the NCBI database: (a) DAH-1056; (b) KDE-0311.

Table 2. Compositions of medium for DAH-1056

$Na_2S_2O_2.5H_2O$	8.0 g/L
Yeast extract	2.0 g/L
KH_2PO_4	2.0 g/L
K_2HPO_4	2.0 g/L
$MgCl_2$	0.2 g/L
$FeSO_4.7H_2O$	0.01 g/L
NH_4Cl	0.4 g/L

Table 3. Compositions of medium for KDE-0311

NH_4Cl	9.0 g/L
Yeast extract	2.0 g/L
KH_2PO_4	1.0 g/L
K_2HPO_4	1.0 g/L
$MgCl_2$	0.2 g/L
$FeSO_4.7H_2O$	0.01 g/L

각 장치의 fitting은 swagelok fitting으로 사용하였다. Blower(DBR-032, 동부산업기계공업; 토출압력, 0.4 Kg_f/cm^2, 최대유량, 1,650 L/min)에서 공급되는 공기는 항온수조(J-PW B2, 제일과학)에 의하여 약 40~50 °C로 유지되는 humidifier 칼럼 3개를 통과하여 상대습도 95~99%를 유지하며 이 공급공기는 mixing chamber로 투입되었다. 이 mixing chamber에는 황화수소의 경우는 Na_2S 용액을 peristaltic pump (Masterflex)를 이용하여 염산에 공급하여 일정농도의 황화수소를 발생시키고 보조 blower(Youngnam Yasunnaga; 토출압력, 0.12 Kg_f/cm^2, 최대유량, 43 L/min)를 활용하여 발생한 황화수소 가스를 lead acetate 용액을 통과시킨 후에 mixing chamber에 공급하였다. 한편 암모니아의 경우는 황화수소의 경우와 같이 보조 blower를 활용하여 암모니아수에서 발생한 일정농도의 암모니아 가스를 mixing chamber에 공급하였다. Mixing chamber에서 가습된 공기와 황화수소 및 암모니아 가스를 혼합하여서 바이오필터의 운전조건에 설정된 인입농도로 맞춘 후에 하향류 방식으로 바이오필터로 인입하였다. Blower에서 공기를 이송하는 관은 tygon관으로 사용하였고 mixing chamber에서 바이오필터까지는 황화수소의 경우 내산성이 있는 viton관을, 암모니아의 경우는 tygon관을 각각 사용하여 배관하였다.

2-2. Semi-pilot 바이오필터시스템 운전

황화수소 및 암모니아를 동시 함유한 악취폐가스를 동시처리하기 위한 semi-pilot 바이오필터시스템을 Lee 등[24]과 같이 Table 1과 같은 semi-pilot 규모의 운전조건으로 운전하였다. 황화수소 및 암모니아를 동시 함유한 악취폐가스의 처리를 위하여 semi-pilot 바이오필터시스템을 50일(2회/1일의 회수로 총 100회 실험값 측정) 동안 30 °C의 온도조건 하에서 운전하였다.

2-3. Semi-pilot 바이오필터 미생물 접종 및 개체수 산정

황화수소 제거를 위하여 축분으로 오염된 토양에서 분리하고 Fig. 2a와 같이 동정된 미생물인 *Bacillus cereus* DAH-1056[26]와 암모니아 제거를 위하여 마찬가지로 축분으로 오염된 토양에서 분리하고 Fig. 2b와 같이 동정된 미생물인 *Arthrobacter* sp. KDE-0311[27]을 각각 Table 2와 3의 배양액을 사용하여 진탕배양하고 황화수소 및 암모니아 혼합가스를 효율적으로 제거하기 위하여 semi-pilot 바이오필터의 미생물담체에 고정화시켰다. 한편 미생물 접종 후에 담체에 고정된 미생물 개체수는 참고문헌[28]에서 사용한 방법으로 산정하였다.

2-4. 황화수소 및 암모니아 분석방법

Flame photometric detector(FPD)와 silica capillary column (30 m ×0.32 mm, 4 μm thickness)을 장착한 가스크로마토그라피(GC-2010AF, Shimazu)를 RiGas에서 주문하여 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 들

Table 1. Experimental schedule for feed conditions of hydrogen sulfide and ammonia

Description	stage 1 (10 days)	stage 2 (10 days)	stage 3 (10 days)	stage 4 (5 days)	stage 5 (5 days)	stage 6 (5 days)	stage 7 (5 days)
Q	10 L/min (0.6 m^3/hr)	20 L/min (1.2 m^3/hr)	20 L/min (1.2 m^3/hr)	10 L/min (0.6 m^3/hr)	10 L/min (0.6 m^3/hr)	10 L/min (0.6 m^3/hr)	10 L/min (0.6 m^3/hr)
C_{go} (H_2S)	25 ppm	12 ppm	12 ppm	25 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm
C_{go} (NH_3)	240 ppm	120 ppm	180 ppm	160 ppm	160 ppm	240 ppm	240 ppm

어가는 바이오필터의 인입구, 처리되어 나오는 배출구 및 바이오필터 3단에 용량이 1 L인 테드라 백을 연결시켜서 가스크로마토그라피(GC-2010AF, Shimazu) 또는 황화수소 및 암모니아용 검지관(Gastec, 4LK-4LT 및 4L-4LL(황화수소), 3L-3La 및 3M(암모니아))을 사용하여 각각의 가스내의 황화수소 및 암모니아의 농도를 Lee 등[24]과 같이 측정하였다.

2-5. 미생물담체의 pH, 밀도, 내부공극율 및 moisture 양 측정

담체의 적정 pH 유지를 위하여 참고문헌[26,27]에서 사용한 buffer solution을 peristaltic pump(Masflex)를 사용하여 semi-pilot 바이오필터 하단바닥까지 떨어지지 않을 정도로 미량(2 ml/hr)으로 바이오필터 상부로부터 간헐적으로 바이오필터담체에 공급하였다. 그러나 semi-pilot 바이오필터 운전 후반부의 운전조건에 따라서 황화수소 부하량이 증가함에 따라서 buffer solution 공급유량을 4 ml/hr로 제고하여 semi-pilot 바이오필터로 수시로 공급하였다. 담체의 pH, 밀도, 내부공극율 및 moisture 양을 Lee 등[29]의 방법으로 각각 구하였다.

2-6. Semi-pilot 바이오필터시스템의 제거효율 및 제거성능

바이오필터 시스템의 황화수소와 암모니아 처리효율(removal efficiency)을 Eq. (1)에 준하여 각각 계산하였다.

$$\text{Removal efficiency}(\%)=\frac{C_i-C_o}{C_i}\times 100 \quad (1)$$

where C_i and C_o denote the concentrations of hydrogen sulfide or ammonia of waste air fed to the semi-pilot biofilter and waste air treated by the same, respectively.

또한 바이오필터시스템의 황화수소 또는 암모니아 부하(inlet load) 및 제거용량(elimination capacity)을 각각 Eq. (2) 및 Eq. (3)에 준하여 계산하였다.

$$\text{Inlet load } (g/m^3/h)=\frac{C_i}{\tau}\times 100 \quad (2)$$

$$\text{Elimination capacity } (g/m^3/h)=\frac{C_i-C_o}{C_i}\times 100 \quad (3)$$

where C_i, C_o and τ denote the concentrations (g/m^3) of hydrogen sulfide or ammonia of waste air fed to the semi-pilot biofilter and waste air treated by the same, and retention time (h), respectively.

3. 결과 및 고찰

3-1. Semi-pilot 바이오필터시스템의 악취폐가스처리 실험결과

Semi-pilot 바이오필터시스템의 입구, 처리가스의 출구 및 바이오필터 3단에서 측정한 황화수소와 암모니아의 농도 추이 및 제거효율은 각각 Fig. 3a-b와 4 및 Figs. 4a-b와 같다. 바이오필터 운전 stage 1, 2, 3 및 4에서 황화수소의 유입농도가 각각 25, 12, 12 및 25 ppm을 유지할 때 뿐 아니라, stage 5 및 6에서 황화수소의 유입농도가 50 및 100 ppm을 유지하였을 때에도 바이오필터의 황화수소 처리효율은 거의 100%를 유지하였고 바이오필터 출구에서 황화수소의 파과가 관찰되지 않았다. 바이오필터 운전 stage 1~5에서는 바이오필터 3단에서 황화수소가 완전히 제거되었다. 그러나 운전 stage 6에서는 바이오필터의 황화수소 처리효율은 거의 100%를 유지함에도 불구하고 바이오필터 3단에서 황화수소의 파과가 관찰되었다. Stage 7에

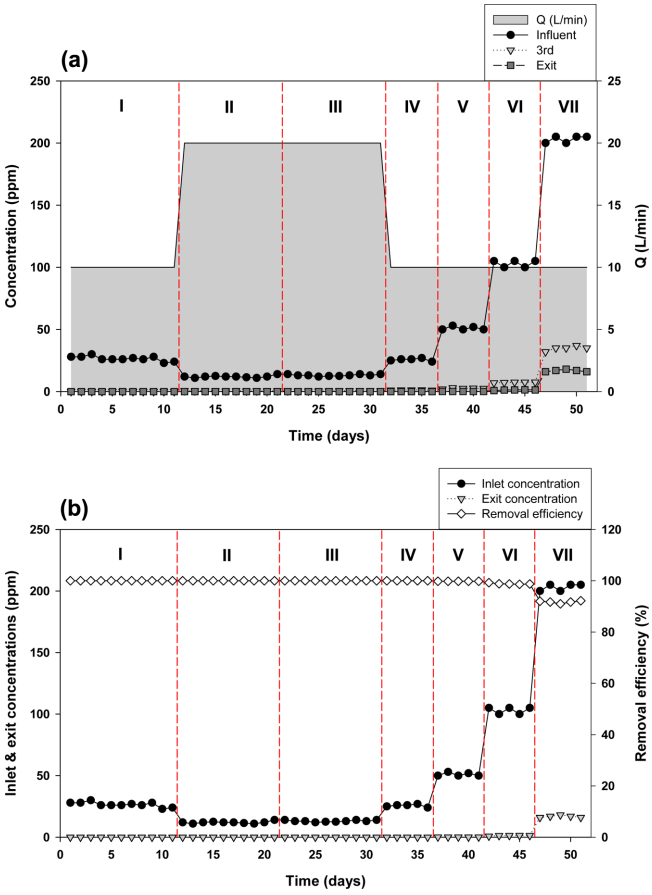

Fig. 3. (a) Various hydrogen sulfide concentrations of a semi-pilot biofilter at each sampling port versus experimental times. (b) Removal efficiency, inlet and exit-hydrogen sulfide concentrations versus times.

서는 황화수소의 유입농도가 200 ppm으로 증가하였을 때에 황화수소의 처리효율은 약 90%로 감소하고 바이오필터 출구에서도 황화수소의 파과가 관찰되었다. 한편 바이오필터 운전 stage 1, 2, 3, 4, 5, 6 및 7에서 암모니아의 유입농도가 각각 200~250, 120, 180, 160, 160, 240 및 240 ppm을 유지할 때에 암모니아 제거효율이 각각 약 70, 80, 60, 65, 60, 65 및 60%이었다. 따라서 바이오필터 운전 stage 1에서부터 7까지 바이오필터 출구뿐만 아니라 3단에서도 암모니아의 파과가 관찰되었고 운전 stage별 암모니아 유입농도의 증감에 따라서 암모니아 파과농도가 증가하거나 감소하였다.

Semi-pilot 바이오필터 운전에 있어서 시간에 따른 황화수소 부하량과 황화수소 제거용량의 추이는 Fig. 5(a)와 같으며, 각 황화수소 부하량에 대응되는 각 황화수소 제거용량은 Fig. 5(b)에 나타나 있다. 마찬가지로 암모니아의 경우에 시간에 따른 암모니아 부하량과 암모니아 제거용량의 추이는 Fig. 6(a)와 같으며, 각 암모니아 부하량에 대응되는 각 암모니아 제거용량은 Fig. 6(b)과 같다. Semi-pilot scale 운전조건에서 Lee 등[24]의 황화수소의 removal efficiency는 약 80%이었고 암모니아의 removal efficiency는 약 50% 정도이었던 반면에 본 연구에서 황화수소의 제거효율은 약 90%이었고 암모니아의 제거효율은 약 60% 정도이었다. 따라서 Lee 등[24]의 경우를 기준으로 황화수소 및 암모니아의 제거효율이 각각 약 13% 및 20% 정도 제고되었다. Semi-pilot 바이오필터시스템의 운전조건 stage 1및 2에서 황화수소와 암모니아의 부하가 각각 같음에도 불구하고, 황화수소와 암

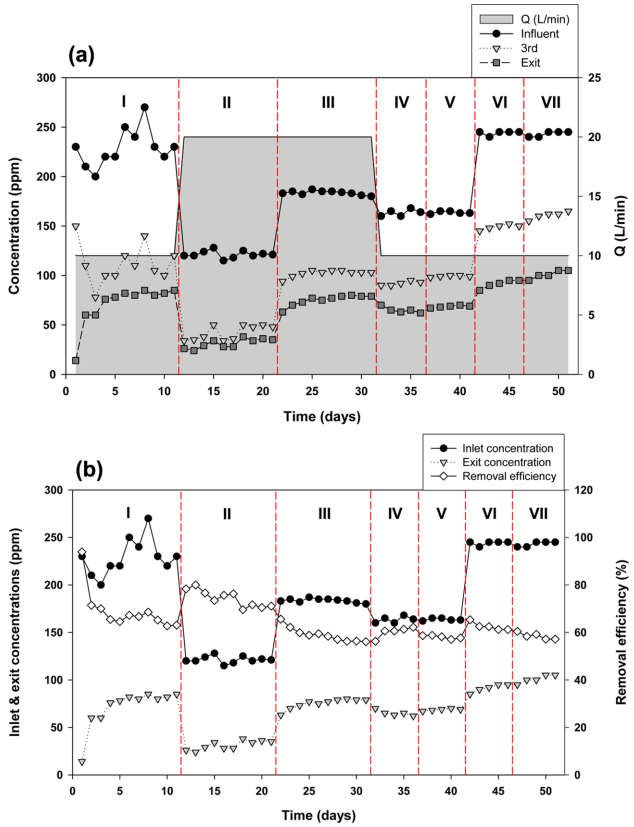

Fig. 4. (a) Various ammonia concentrations of semi-pilot biofilter at each sampling port versus experimental times. (b) Removal efficiency, inlet and exit-ammonia concentrations versus times.

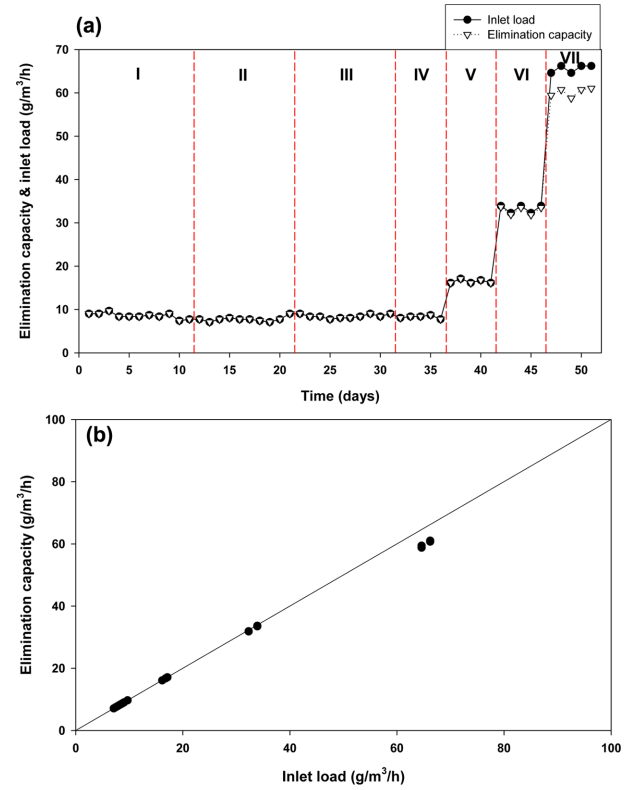

Fig. 5. (a) Elimination capacity (g/m^3/h) and inlet load of hydrogen sulfide versus times. (b) Elimination capacity (g/m^3/h) versus inlet load of hydrogen sulfide at the exit of semi-pilot biofilter.

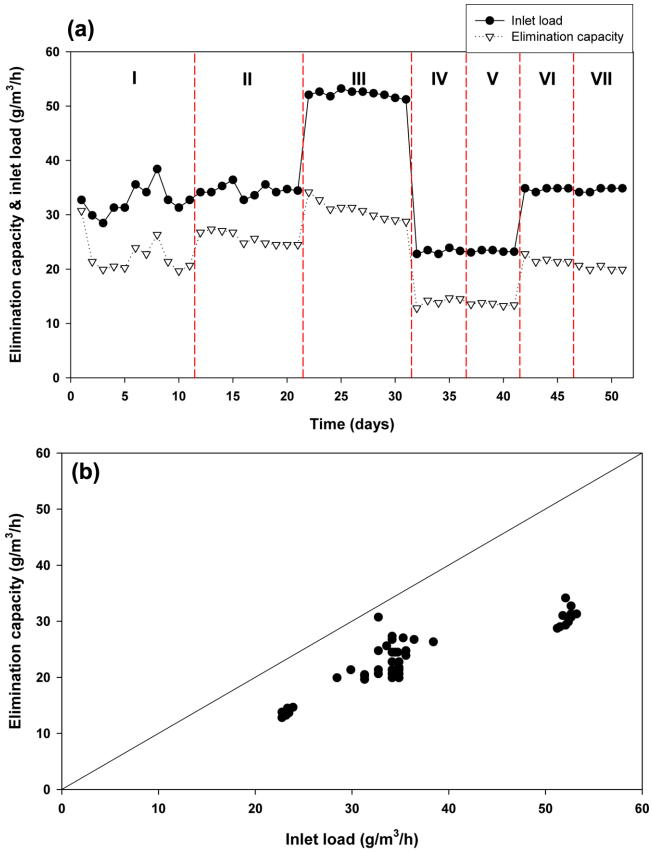

Fig. 6. (a) Elimination capacity (g/m^3/h) and inlet load of ammonia versus times. (b) Elimination capacity (g/m^3/h) versus inlet load of ammonia at the exit of semi-pilot biofilter.

모니아의 유입농도가 각각 반으로 감소한 stage 2에서 암모니아의 제거효율과 제거용량이 제고되었다. 이것은 같은 부하의 황화수소라 할지라도 높은 농도의 황화수소가 낮은 농도의 황화수소보다 바이오필터의 암모니아 처리를 더 어렵게 하거나, 같은 부하의 암모니아라 할지라도 낮은 농도의 암모니아가 높은 농도의 암모니아보다 더 큰 제거효율과 제거용량을 갖는다고 해석될 수 있다. 한편 운전조건 stage 2 및 3에서 암모니아농도가 120 ppm에서 180 ppm으로 증가하여 암모니아 부하가 약 35 g/m^3/h에서 약 50 g/m^3/h로 증가하여도 황화수소에 대한 제거효율은 변화가 거의 없이 약 100% 수준을 유지하였다. 한편 운전조건 stage 4 및 5에서 황화수소농도가 25 ppm에서 50 ppm으로 증가하여 황화수소 부하가 약 9 g/m^3/h에서 약 17 g/m^3/h로 증가하였을 때에 암모니아에 대한 제거효율은 65%에서 60%로 감소하였다. 그러나 그 후 운전단계(stage 6과 7)에서 황화수소농도를 50 ppm에서 100 및 200 ppm까지 계속 증가시켜서 황화수소 부하가 약 68 g/m^3/h로 증가하였고 암모니아 농도 및 부하가 증가함에도 불구하고, 암모니아에 대한 제거효율은 그대로 유지되었다. 이 현상은 암모니아 처리균주가 운전시간이 경과함에 따라서 황화수소 환경에 대하여 순치되었거나, semi-pilot 바이오필터 운전 후반의 buffer solution의 지속적 투입으로 인하여 semi-pilot 바이오필터담체의 산성화가 크지 않음에 기인할 수 있다. 마찬가지로 Figs. 6a-b에서와 같이 바이오필터 운전 stage 4 및 5 전에는 암모니아의 제거용량이 약 35 g/m^3/h이었으나, 운전 stage 4 및 5에서 황화수소 농도가 계속 증가하여 암모니아의 제거용량이 15 g/m^3/h 정도로 떨어졌다가 그 후

운전단계(stage 6과 7)에서 25 g/m^3/h로 다시 증가하였다. 따라서 Lee 등[24]의 경우보다 암모니아의 최대 제거용량이 3~5 g/m^3/h 정도 더욱 높았다. 한편 본 연구의 황화수소의 최대 제거용량은 Figs. 6a-b에서와 같이 약 63 g/m^3/h 정도로 Lee 등[24]의 경우를 기준으로 약 15% 증가하였다. 이와 같이 본 연구에서 *Bacillus cereus* DAH-1056과 *Arthrobacter* sp. KDE-0311를 고정한 semi-pilot 바이오필터 시스템에 의한 황화수소와 암모니아의 동시처리 시에 황화수소와 암모니아의 최대제거용량은 각각 약 63 및 35 g/m^3/h이었다. 이러한 본 연구의 결과는 본 연구에서 황화수소와 암모니아를 동시처리 하였음에도 불구하고 Oyarzun 등[4] 및 Kim 등[15]의 황화수소만을 바이오필터로 처리한 연구에서의 황화수소 최대처리용량인 각각 55 및 8 g/m^3/h를 각각 약 15 및 687% 초과하였다. 또한 Filho 등[14]의 황화수소만을 바이오필터로 처리한 연구에서의 황화수소 최대처리용량과 비슷하였다. 한편 본 연구의 바이오필터 운전 stage 2에서 약 10 g/m^3/h의 황화수소 부하 하에서, 유입 암모니아 농도가 120 ppm이고 암모니아 부하가 35 g/m^3/h 이상임에도 불구하고 약 80%의 암모니아 제거효율과 약 28 g/m^3/h의 암모니아 제거용량을 보였다. 반면에 황화수소와 암모니아를 바이오필터로 동시 처리한 선행연구에서 Aldeniz 등[20]은 암모니아의 유입농도가 2.6 ppm의 저농도임에도 불구하고 바이오필터 처리효율이 88%에 그쳤다. 또한 Malhautier 등[21]은 암모니아가 3.5 g NH_3/m^3/h의 부하에서 80%의 암모니아처리효율을 보였으므로 암모니아의 최대제거용량은 2.8 g NH_3/m^3/h이었다. 따라서 본 연구에서는 Aldeniz 등[20]과 Malhautier 등[21]의 선행연구와 비슷한 80% 암모니아 제거효율 하에서 Aldeniz 등[20]과 Malhautier 등[21] 보다 각각 약 43배 높은 농도의 암모니아를 처리하거나 10배의 암모니아 제거용량을 보였다.

3-2. 바이오필터 담체 특성

3-2-1. 폐타이어담체의 겉보기 밀도 및 담체 내부 공극율 측정 결과

본 실험에서 사용된 것과 동일한 compost의 겉보기밀도는 0.37 g/ml이었고 본 실험에서 사용된 것과 동일한 폐타이어담체의 겉보기 밀도는 0.31 g/ml이었고 내부공극율은 24%이었다[29].

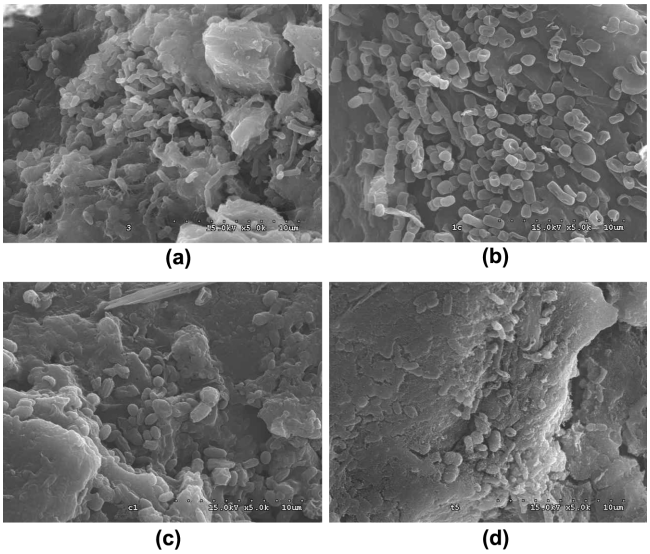

Fig. 7. SEM image: (a) the surface of waste tire crumb-media; (b) the cross-section of waste tire crumb-media; (c) the surface of GAC; (d) the surface of compost.

3-2-2. pH 및 moisture양 측정결과

바이오필터 내부(3단)의 미생물 담체(폐타이어담체+활성탄+compost)의 pH는 6.6이었고, 미생물담체의 함수율은 약 51.4%이었다.

3-2-3. 미생물 개체수 산정결과

바이오필터의 3단 내부에서 채취한 미생물 담체 1 g을 DAPI 염색시켜 형광현미경으로 관찰계수한 황화수소분해세균 *Bacillus cereus* DAH-1056 및 암모니아분해세균 *Arthrobacter* sp. KDE-0311를 포함한 총 세균수는 7.47×10^9/g이었다. 실험이 끝난 후에 수행된 폐타이어담체의 표면(Fig. 7a) 및 내부(Fig. 7b), 활성탄 표면(Fig. 7c) 및 compost 표면(Fig. 7d)에 부착된 황화수소분해세균 *Bacillus cereus* DAH-1056과 암모니아분해세균 *Arthrobacter* sp. KDE-0311을 포함한 미생물에 대한 SEM image(Field Emission Scanning Electron Microscope. Hitachi, S-4300)를 Figs. 7a-d와 같이 보여주고 있다.

4. 결 론

Semi-pilot 바이오필터 운전조건에서 *Thiobacillus* sp. IW와 반송슬러지를 고정한 semi-pilot 바이오필터의 황화수소 removal efficiency는 약 80%이었고 암모니아의 removal efficiency는 약 50% 정도이었던 반면에 *Bacillus cereus* DAH-1056과 *Arthrobacter* sp. KDE-0311를 고정한 본 연구에서 황화수소의 removal efficiency는 약 90%이었고 암모니아의 removal efficiency는 약 60% 정도이었다. 따라서 *Thiobacillus* sp. IW와 반송슬러지를 고정한 semi-pilot 바이오필터의 경우를 기준으로 removal efficiency가 각각 약 13% 및 20% 정도 제고되었다. 또한 본 연구가 *Thiobacillus* sp. IW와 반송슬러지를 고정한 semi-pilot 바이오필터의 경우보다 암모니아의 최대 elimination capacity가 3~5 g/m^3/h 정도 더욱 높았다. 한편 본 연구의 황화수소의 최대 elimination capacity는 약 63 g/m^3/h 정도로 약 15% 증가하였다. 이와 같이 본 연구에서 *Bacillus cereus* DAH-1056과 *Arthrobacter* sp. KDE-0311를 고정한 semi-pilot 바이오필터 시스템에 의한 황화수소와 암모니아의 동시처리 시에 황화수소와 암모니아의 최대제거용량은 각각 약 63 및 35 g/m^3/h이었다. 이러한 본 연구의 결과는 본 연구에서 황화수소와 암모니아를 동시처리 하였음에도 불구하고 Oyarzun 등 및 Kim 등의 황화수소만을 바이오필터로 처리한 연구에서의 황화수소 최대처리용량인 각각 55 및 8 g/m^3/h를 각각 약 15 및 687% 초과하였다. 또한 Filho 등의 황화수소만을 바이오필터로 처리한 연구에서의 황화수소 최대처리용량과 비슷하였다. 본 연구에서는 황화수소와 암모니아를 동시처리한 Aldeniz 등과 Malhautier 등의 선행연구와 비슷한 80% 암모니아 제거효율 하에서 Aldeniz 등과 Malhautier 등보다 각각 약 43배 높은 농도의 암모니아를 처리하거나 10배의 암모니아 제거용량을 보였다.

감 사

이 논문은 대구대학교 학술연구비지원(혹은 일부지원)에 의한 논문입니다.

References

1. Hirai, M., Ohtake, M. and Shoda, M., "Removal Kinetics of Hydro-

gen Sulfide, Methanethiol and Dimethyl Sulfide by Peat Biofilters," *J. Ferment. Bioeng.,* **70**, 334-339(1990).
2. Chris, E., Chris, Q., Peter, B., Jay, W. and Dirk, A., "Odor and Air Emissions Control Using Biotechnology for Both Collection and Wastewater Treatment Systems," *Chem. Eng. J.*, **113**, 93-104 (2005).
3. 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).
4. Oyarzun, P., Arancibia, F., Canales, C. and Aroca, G. E., "Biofiltration of High Concentration of Hydrogen Sulfide Using *Thiobacillus thioparus*," *Process Biochem.,* **39**(2), 165-170(2003).
5. Cho, K.-S., Ryu, H. W. and Lee, N. Y., "Biological Deodorization of Hydrogen Sulfide Using Porous Lava as a Carrier of *Thiobacillus thioxidants*," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **90**, 25-31(2000).
6. 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).
7. Chung, Y.-C., Huang, C. and Tseng, C.-P., "Biodegradation of Hydrogen Sulfide by a Laboratory-Scale Immobilized *Pseudomonas putida* CH11 Biofilter," *Biotechnol. Progr.*, **12**, 773-778(1996).
8. 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(1996).
9. Chung, Y.-C., Huang, C. and Tseng, C.-P., "Biological Elimination of H_2S and NH_3 from Wastegases by Biofilter Packed with Immobilized Heterotrophic Bacteria," *Chemosphere,* **43**, 1043-1050(2001).
10. Chung, Y.-C., Huang, C., Tseng, C.-P. and Pan, J. R., "Biotreatment of H_2S and NH_3-Containing Waste Gases by co-immobilized Cells Biofilter," *Chemosphere,* **41**, 329-326(2000).
11. Cox, H. H. J. and Deshusses, M. A., "Co-treatment of H_2S and Toluene in a Biotrickling Filter," *Chem. Eng. J.*, **87**, 101-110(2002).
12. 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).
13. Lebrero, R., Gondim, A. C., Perez, R., Garcia-Encina, P. A. and Munoz, R., "Comparative Assessment of a Biofilter, a Biotrickling Filter and a Hollow Fiber Membrane Bioreactor for Odor Treatment in Wastewater Treatment Plants," *Water Res.,* **49**, 339-350(2014).
14. Filho, J. L. R. P., Sader, L. P, Damianovic, M. H. R. Z., Foresti, E. and Silva, E. L., "Performance Evaluation of Packing Materials in the Removal of Hydrogen Sulphide in Gas-phase Biofilters: Polyurethane Foam, Sugarcane Bagasse, and Coconut Fibre," *Chem. Eng. J.*, **158**, 441-450(2010).
15. Kim, J. H., Rene, E. R. and Park, H. S., "Biological Oxidation of Hydrogen Sulfide Under Study and Transient State Conditions in an Immobilized Cell Biofilter," *Bioresour. Technol.,* **99**, 583-588(2008).
16. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Transient Behavior of Hybrid System Composed of a Photo-Catalytic Reactor and a Biolter to Treat Waste-Air Containing Highly Concentrated-Hydrogen Sulde with High Loading," *J. Chem. Eng. Jpn.,* **46**, 636-647(2013).
17. 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).
18. Kim, K. Y. and Choi, H. L., "On Site Evaluation on Odor Emissions from Livestock Manure Composting Facilities in the Han River Basin," *J. Anim. Sci. & Technol.,* **43**, 1005-1018(2001).
19. Kazutaka, K., Takashi, O., Mitihiro, 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).
20. Akdeniz, N., Janni, K. A. and Salnikov, I. A., "Biofilter Performance of Pine Nuggets and Lava Rock as Media," *Bioresour. Technol.*, **102**, 4974-4980(2011).
21. Malhautier, L., Gracian, C., Roux, J.-C., Fanlo, J.-L. and Cloirec, P. L., "Biological Treatment Process of Air Loaded with An Ammonia and Hydrogen Sulfide Mixture," *Chemosphere*, **50**, 145-153(2003).
22. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Treatment of Malodorous Waste Air Using Hybrid System," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**(3), 382-390(2010).
23. Chen, Y.-X., Yin, J. and Wang, K.-X., "Long-term Operation of Biofilters for Biological Removal of Ammonia," *Chemosphere*, **58**, 1023-1030(2005).
24. Lee, E. J., Park, H. and Lim, K.-H., "Semi-pilot Scaled Biofilter Treatment of Malodorous Waste Air Containing Hydrogen Sulfide and Ammonia: 1. Performance of Biofilter Packed with Media with Immobilized *Thiobacillus* sp. IW and Return Sludge," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **51**(5), 568-574(2013).
25. 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," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **39**(5), 600-606(2001).
26. Lim, D. J. and Lim, K.-H., "Characteristics on the Incubation of Sulfur Compound-oxidizing Strains Separated for the Removal of Malodor," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **47**(6), 788-794(2009).
27. Lee, E. J. and Lim. K.-H., "Treatment of Malodorous Waste Air Containing Ammonia Using Hybrid System Composed of Photocatalytic Reactor and Biofilter System," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **51**(2), 272-278(2013).
28. Lim, K.-H. and Park, S.-W., "Transient Behavior of Biofilter Inoculated with *Thiobacillus* sp. IW to Treat Waste-air Containing Hydrogen Sulfide," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**(6), 965-971(2006).
29. Lee, E. J., Park, S. W., Nam, D. V., Chung, C. H. and Lim, K-. H., "Treatment of Malodorous Waste Air Containing Ammonia Using Biofilter System," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**(3), 391-396(2010).