

통합 하이브리드시스템을 활용한 폐가스 처리 거동

이은주^{*,**,*} · 임광희^{*,**,*}

*대구대학교 화학공학과
 38453 경상북도 경산시 진량읍 내리리 15
 **산업 및 환경폐가스연구소
 38453 경상북도 경산시 진량읍 내리리 15
 ***에코밸리글로벌
 38911 경상북도 영천시 금호읍 대구대길 333

(2021년 11월 17일 접수, 2021년 12월 12일 수정본 접수, 2021년 12월 14일 채택)

Time-Dependent Behavior of Waste-Air Treatment Using Integrated Hybrid System

Eun Ju Lee^{*,**,*} and Kwang-Hee Lim^{*,**,*}

*Department of Chemical Engineering, Daegu University, 15 Naeri-ri, Jillyang-eup, Kyungsan-si, Kyungbuk, 38453, Korea

**Research Institute for Industrial and Environmental Waste Air Treatment, 15 Naeri-ri, Jillyang-eup, Kyungsan-si, Kyungbuk, 38453, Korea

***Eco Valley Global, 333 Daegudae-gil, Gemho-eup, Youngchon-si, Kyungbuk, 38911, Korea

(Received 17 November 2021; Received in revised from 12 December 2021; Accepted 14 December 2021)

요 약

교대로 운전되는 광촉매반응기 공정 및 바이오필터 공정[전통적 바이오필터(L 반응기)와 두 개의 유닛(R_{up} 및 R_{dn})을 가지는 개선된 바이오필터(R 반응기)]로 구성된 통합 하이브리드시스템(통합처리시스템)에서 에탄올과 황화수소를 동시 함유한 폐가스 처리를 성공적으로 수행하였다. 통합처리시스템의 운전 단계로서 HA1, HA2 및 폐가스의 공급 방향이 뒤바뀐 HA3T stage의 광촉매 공정에서 각각 55, 50 및 45%의 에탄올 제거효율과 각각 70, 60 및 37%의 황화수소 제거효율을 보였다. 특히, HA3T stage에서 통합처리시스템으로 공급되는 폐가스(feed)의 황화수소 농도가 10 ppmv에서 20 ppmv로 급증함에 따른 황화수소 부하량의 증가로 인하여 특히 황화수소 제거효율의 급격한 감소를 관찰하였다. 통합처리시스템의 HA1, HB1, HA2 및 HB2 stage 및 HA3T stage의 초반에, 개선된 바이오필터(R 반응기)의 각 유닛에 설치한 sampling 구들의 에탄올의 파파 순서 및 에탄올 처리효율의 크기 순서는, HA3T stage 후반과 HB3T stage의 경우에서 각각 거꾸로 바뀌었다. 한편 개선된 바이오필터(R 반응기)에서 황화수소의 경우는 파파 정도가 에탄올의 경우만큼 두드러지지 않았으나 비슷한 추세가 관찰되었다.

Abstract – In this study, integrated hybrid system (IHS) composed of two alternatively-operating UV/photocatalytic reactor (AOPR) process and biofilter processes of a biofilter system having two units (i.e., R_{up} and R_{dn}) with an improved design (R reactor) and a conventional biofilter (L reactor) was constructed, and its transient behavior was observed to perform the successful treatment of waste air containing ethanol and hydrogen sulfide (H_2S). At the IHS-operating stages of HA1, HA2 and HA3T of reversed feed direction, the AOPR process showed not only ethanol-removal efficiencies of 55, 50 and 45%, respectively, but also H_2S -removal efficiencies of 70, 60 and 37%, respectively. In particular, a drastic decrease of H_2S -removal efficiency at the stage of HA3T was observed due to a doubling of H_2S -inlet concentration fed to AOPR from 10 ppmv to 20 ppmv at the stage of HA3T. The order of ethanol-breakthroughs and the order of the magnitude of ethanol-removal efficiencies at the sampling ports of each unit of R reactor at the stages of HA1, HB1, HA2, HB2, and the first half of HA3T, were reversed, respectively, at the stages of the second half of HA3T and HB3T. In case of H_2S , R reactor did not show H_2S -breakthrough as prominent as the ethanol-breakthrough, but showed the trend similar to the ethanol-breakthrough.

Key words: Waste-air, Integrated hybrid system, Alternately-operating UV/photocatalytic reactor, Biofilter system with an improved design, Conventional biofilter. Ethanol, Hydrogen sulfide

[†] 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.

1. 서 론

대부분의 선진국 또는 개발도상국들은 대기오염에 대하여 우려하고 있다[1,2]. 이들 중에서 많은 국가들은 이미 대기오염물질 배출을 저감하는 제도를 집행하는 법규를 승인하였고, 이러한 대기오염물질 배출 저감은 주로 대기오염방지시스템의 설치를 통해서 가능해진다[3]. 최근 환경 촉매로서 각광받는 광촉매를 담지한 광촉매 반응기를 통과시켜서 악취 및 휘발성 유기 화합물(VOC)을 함유한 폐가스를 처리하는[4-6] 경우에, 운전 시간이 지남에 따라서 오염원의 산화에 의하여 발생하는 중간유도체의 흡착에 의한 광촉매의 비활성화 때문에 광촉매 반응기의 오염원 제거용량이 설계기준에 점점 미달하게 된다. 따라서 여태까지의 연구와는 다르게 지속적인 운전과 동시에 비활성화된 광촉매의 재생을 위하여 교대로 운전되는 두 개의 광촉매 반응기가 필요해지고, 이러한 기본설계 개념이 확립되었다[7]. Lee와 Lim[8]은 교대로 운전되는 두 개의 UV/광촉매 반응기로 구성된 폐가스 처리시스템을 구축하고, 구축된 시스템을 분석한 후에 에탄올과 황화수소를 동시 함유하는 폐가스를 처리하는 시스템을 운전하여 성능평가를 수행한 연구를 보고하였다. 또한, Lee 등[9]은 교대로 운전되는 두 개의 UV/광촉매 반응기에 충전된 광촉매의 비활성화 및 비활성화된 광촉매의 재생에 관하여 연구를 수행하고 보고하였다. 한편, Chen 등[10]은 Lim과 Lee[7]의 기본설계 개념과 유사한 이단 순환 광촉매 반응기를 제시하였다. 기상의 톨루엔 분해를 위한 광촉매 분해능 및 열과 UV 처리를 통한 비활성화된 광촉매의 재생을 조사하기 위하여 실험실 규모의 UV/TiO₂-광촉매 반응기를 사용하였다.

한편, 산업 폐가스의 배출되는 오염원에 대한 심각한 우려와, 내구성이 있고 지속 가능한 기술에 대한 커져가는 요구 때문에, 큰 관심이 생물학적 대기오염방지로 집중되었다[11]. 다양한 생물학적 반응기 중에서, 액상이 지속적으로 순환되는 생물학적 반응기는 물에 용해성이 큰 화합물 처리에 적합한 기술[12,13]이나, 전통적 바이오필터는 유기물로 충전되어서 거의 물에 용해성이 없는 화합물의 처리에도 적합한 방지기술이다[14,15]. 그러나 바이오필터가 많은 장점을 가졌음에도 불구하고 현재 바이오필터 기술에 극복해야 할 대표적 문제는 바이오필터 내부 미생물의 편향적 분포 및 미생물 증식으로 인한 지나친 축적이다. 바이오매스는 기상 바이오필터 운전에서 중요한 인자이고, 바이오필터 내부에 미생물 바이오매스의 편향적 분포와 지나친 축적은 막힘 현상(clogging), 지나친 압력강하와 바이오필터 베드 내부에 기류의 채널 형성과 같은 운전상의 문제점을 초래하여 바이오필터 성능을 악화시킨다[16]. 과도한 바이오매스의 물리적, 화학적 및 생물학적 수단에 의한 제어는 지속적으로 연구되어 왔다[17-20]. 이러한 바이오필터 공정에서 극복해야 할 과제는 압력강하 최소화를 위한 바이오필터 시스템의 새로운 설계로서 극복되어질 수 있다. 이러한 개선된 바이오필터설계를 위해서 다음과 같은 연구가 이루어지고 있다. Lee와 Lim[21]은 바이오필터를 상하로 구분하여 처리할 오염원의 부하를 약 반씩 나누어서 독립적으로 처리하여서 바이오필터를 나누지 않을 때와 같은 체류시간을 유지하면서 바이오필터를 나누지 않을 때보다 미생물의 분포가 바이오필터 상하로 더욱 균등하게 분포하게 되어 압력강하가 감소하는 두 개로 나누어지는 개선된 바이오필터의 설계[22]를 활용하는 새로운 바이오필터의 압력강하 및 미생물 population 분포 등을 관찰하였다. 또한, 같은 유효부피를 갖고

unidirectional flow (UF)를 갖는 전통적 바이오필터의 경우와 비교하였다. 개선된 바이오필터는 운전 초기 또는 정상상태의 장기 운전에서 전통적 바이오필터 압력강하의 약 40~80% 이상을 감소시켰고, 개선된 바이오필터의 미생물 population은 전통바이오필터보다 입상 활성탄 담체와 페타이어담체의 경우에 각각 약 15배 및 2.5배 만큼 더 고르게 분포되었다고 보고하였다. Wright [23]는 바이오필터운전에서 unidirectional flow (UF)의 경우보다 바이오필터의 오염원 제거용량이 증가하는 flow-directional-switching (FDS)의장점을 연구하여 정량적으로 접근하였다. Znad et al. [24]은 compost 담체를 충전한 바이오필터를 폐가스의 바이오필터로의 공급방향을 상향 및 하향으로 전환하는 방식으로 운전하여서 높은 톨루엔 부하를 가진 폐가스를 처리하고 바이오필터 성능향상을 보였음을 보고하였다.

휘발성 유기화합물을 포함한 폐가스의 처리에 있어서, UV/광촉매반응기와 바이오필터로 이루어진 통합 하이브리드 공정시스템을 활용한 시너지 효과로서 광촉매 반응공정의 직접 기여도보다 바이오필터의 제거용량이 제고되었음을 보고되었다. Lim 등[25]은 광촉매 반응기와 바이오필터의 통합처리시스템의 폐가스 처리에의 활용을 제안하고, 흡착능이 없는 광촉매 담지-지지체(TiO₂를 코팅한 non-porous glass bead)를 충전한 UV/광촉매 반응기와 바이오필터로 이루어진 공정시스템을 활용한 휘발성 유기화합물(톨루엔 및 에탄올)을 포함한 폐가스의 처리에 있어서 시너지효과로서 광촉매 반응공정의 직접 기여도보다 약 4배의 바이오필터의 제거용량이 제고되었음을 보고하였다. 그 후에 생분해성이 더욱 큰 광분해 중간생성물의 존재로 인하여 광촉매 반응기와 바이오필터의 통합처리시스템의 시너지 효과를 보고하는 Mohseni와 Prieto[26], Wei 등[27], Hinojosa-Reyes 등[28], Palau 등[29], Saucedo-Lucero와 Ariaga[30] 및 Zeng 등[31]의 각각 α -Pinene, 톨루엔, 에틸벤젠(ethyl benzene), 톨루엔, 헥산(hexane) 증기(vapor) 및 페인트 제조공장 배출가스의 처리에 관한 연구가 있다. 또한, Lee와 Lim[32-34]은 광촉매 반응기와 바이오필터의 통합처리시스템을 활용하여 암모니아 함유 악취 폐가스의 처리[32], 고농도의 황화수소를 함유한 폐가스 처리[33] 및 악취 폐가스의 세미파일럿 규모 하이브리드 공정을 이용한 처리[34]를 수행하였다. 또한, Lee와 Lim[35]은 광촉매 반응기, 유동상 호기조와 혐기조로 이루어진 기습조 및 바이오필터로 구성된 하이브리드 시스템을 구축하고 악취(황화수소) 및 VOC(톨루엔과 에탄올)를 함유한 폐가스 처리를 성공적으로 수행하였다고 보고하였다.

본 연구에서는 전반부(part 1)에서, 교대로 운전되는 두 개의 UV/광촉매 반응기로 구성된 폐가스 처리시스템[8,9]과, 두 개로 나누어지는 개선된 바이오필터 시스템[21,22] 또는 전통적 바이오필터로 구성된 통합 하이브리드 폐가스 처리시스템(통합시스템)을 구축하고 운전하여, 폐가스 처리 거동을 관찰하고, 관련된 공정의 처리 특성을 분석하였다. 한편, 본 연구의 후반부(part 2)에서는 통합시스템의 각 단위 공정의 압력강하 특성과 적용된 바이오필터 담체의 미생물 분포를 중심으로 분석하였다. 따라서 이번 연구(part 1)에서는 교대로 운전되는 두 개의 UV/광촉매 반응기와, 두 개로 나누어지는 개선된 바이오필터 시스템 또는 전통적 바이오필터로 구성된 통합시스템의 폐가스 처리 거동을 관찰하였다. 폐가스에 포함된 오염원은 대표적인 악취원과 VOC로서 각각 황화수소와 에탄올을 선정하였다. 통합시스템을 구성하는 광촉매 공정의 경우는, 본

연구와 동시 수행된 교대로 운전되는 두 개의 UV/광촉매 반응기에 충전된 광촉매의 특성 분석과 광촉매의 비활성화 및 비활성화된 광촉매의 재생에 관한 분석에 대한 Lee 등[9]의 보고를 기본으로 활용하였고, 바이오필터 공정은 바이오필터의 배출수를 분석하여 관련된 공정들의 처리 특성을 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 통합시스템의 개요

본 연구에서의 교대로 운전되는 두 개의 UV/광촉매반응기와 개선된 바이오필터로 구성된 통합시스템의 구성 및 개요는 Fig. 1과 같다.

2-2. 실험장치 및 구성

2-2-1. 통합시스템의 구성

에탄올 및 황화수소 동시 함유한 폐가스 처리를 수행하기 위한 통합시스템(HA 및 HB)을 구성하는, 에탄올과 황화수소를 동시 함유한 폐가스의 공급 시스템, 교대로 운전되는 두 개의 UV/광촉매 반응기공정(HA 및 HB의 구성요소로서 각각 A 및 C)과 바이오필터 공정(개선된 바이오필터시스템(R reactor)과 전통적 바이오필터(L reactor))를 Figs. 2 및 3과 같이 나타내었다.

개선된 바이오필터시스템(R reactor)은 Fig. 3(a)와 같이 바이오필터를 상하로 나누고, 처리할 폐가스를 약 반으로 나누어서 위 바이오필터는 bottom-up으로, 아래 바이오필터는 top-down으로 공급

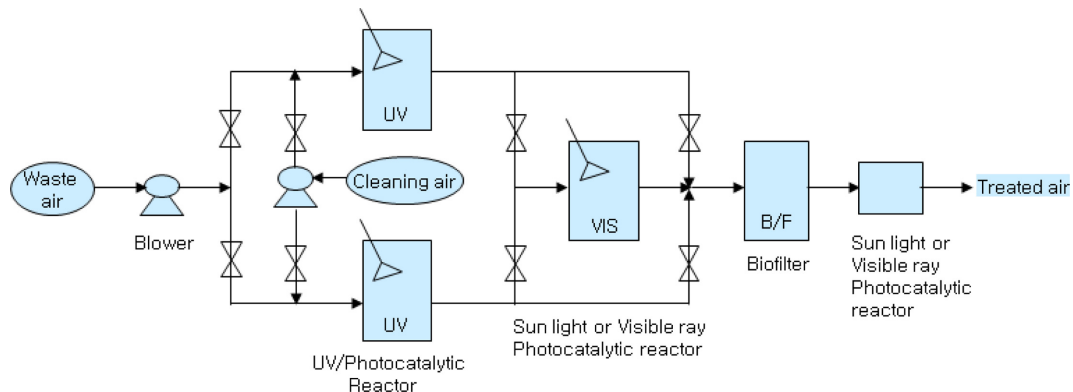


Fig. 1. Schematic diagram of integrated hybrid waste-air treatment system.

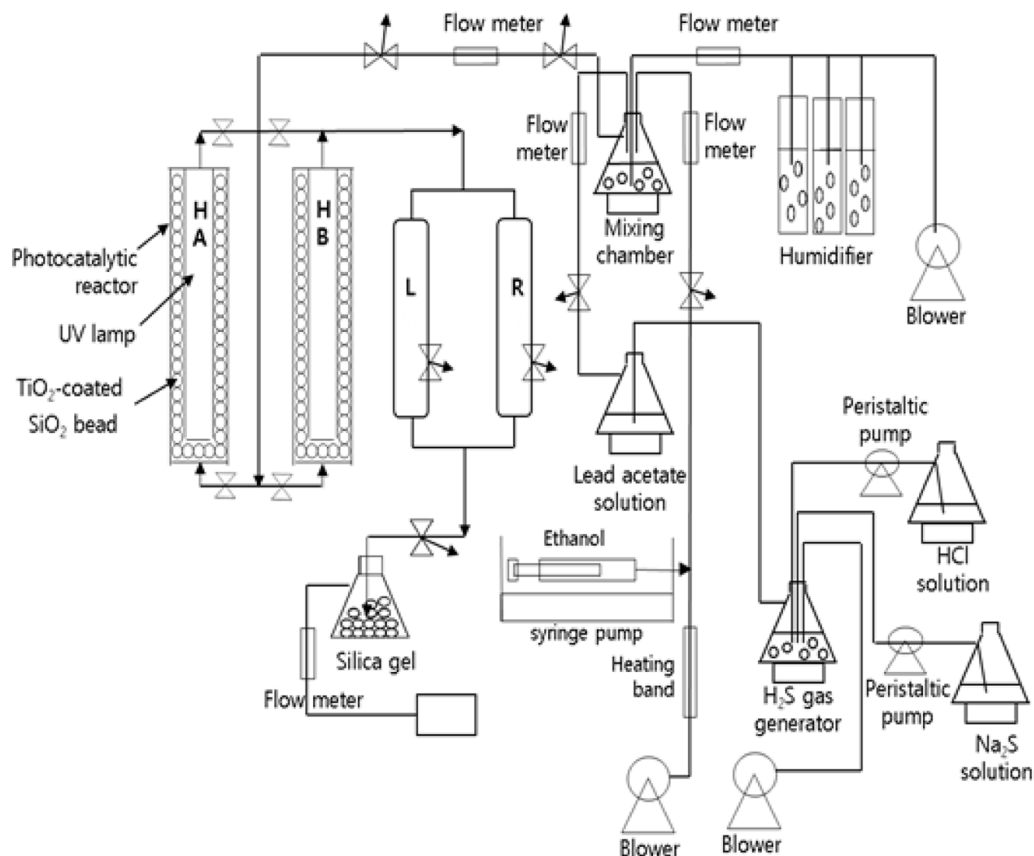


Fig. 2. Schematic diagram of integrated hybrid waste-air treatment system (HA and HB) composed of alternately operating-two annular UV/photo-catalytic reactors (the left one (A) and the right one (C) for HA and HB, respectively) and two biofilter systems (a conventional biofilter (L reactor) and an improved biofilter (R reactor), fed with synthetic contaminated air containing hydrogen sulfide and ethanol.

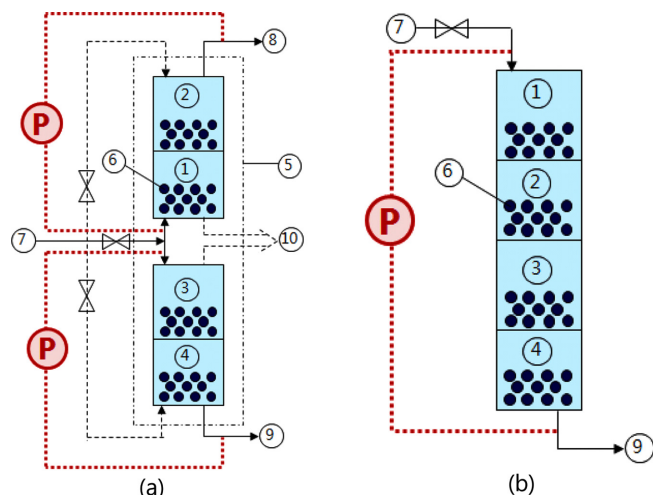


Fig. 3. (a) Biofilter system with improved design (R reactor). 1. R_{up1} (lower column ① of upper biofilter), 2. R_{up2} (upper column ② of upper biofilter), 3. R_{dn1} (upper column ③ of lower biofilter), 4. R_{dn2} (lower column ④ of lower biofilter), 5. Biofilter system with improved design, 6. Microbes-carrying-media, 7. Waste air fed to a biofilter; 8. Treated waste air fed bottom-up, 9. Treated waste air fed top-down, 10. Treated waste air upon feeding direction being reversed (T), *Ⓟ denotes a pressure gauge. (b) Conventional biofilter (L reactor). 1. L_1 (1st column ① of a biofilter), 2. L_2 (2nd column ② of a biofilter), 3. L_3 (3rd column ③ of a biofilter), 4. L_4 (4th column ④ of a biofilter), 6. Microbes-carrying-media, 7. Waste air fed to a biofilter, 9. Treated waste air fed top-down, *Ⓟ denotes a pressure gauge.

하고, 주기적으로 각각 top-down 및 bottom-up으로 폐가스의 공급 방향을 바꾸는 개선된 바이오필터 설계[21,22]를 특징으로 하였다. R 반응기들(R_{up} 및 R_{dn})은 각각 2개(R_{up1} , R_{up2} , R_{dn1} , R_{dn2})의 sampling 구와, R 반응기들에서 처리되어 외부로 배출된 Fig. 3의 ⑧과 ⑨의 폐가스를 합쳐서 배출하는 관과 Fig. 3의 ⑩에 각각 추가적인 sampling 구(R_{out})를 설치하였다. 한편 전통적 바이오필터(L reactor)의 경우에는 4단으로서 각 단의 하부에 위치하는 4개 (L_1 , L_2 , L_3 및 L_4)의 sampling 구를 설치하였다.

2-2-2. 폐가스 공급시스템

폐가스 공급시스템으로서 Fig. 2와 같이 블러워(Young Nam Yasunnaga, 토출압력; 0.12 kg/cm², 최대유량; 43 L/min)에서 공기를 공급하고, 공급공기가 heating band에 의하여 약 120 °C 정도로 가열된 관을 통과할 때에 에탄올을 syringe pump (KD Scientific, Model: KDS200)를 이용하여 이 관에 주입하여 에탄올이 함유된 인공적인 농도의 폐가스를 제조하여 mixing chamber에 투입하였다. 0.2% Na₂S 용액을 peristaltic pump (Masterflex)를 이용하여 염산에 공급하여 일정 농도의 황화수소를 발생시키고 다른 블러워를 활용하여 발생한 황화수소 가스를 lead acetate 용액을 통과시킨 후에 mixing chamber에 공급하여 황화수소와 에탄올을 혼합하였다. 블로워에서 공기를 이송하는 관은 tygon관으로 사용하였고 mixing chamber에서 황화수소와 에탄올이 동시 함유된 공기(3 L/min)를 환형 UV/광촉매반응기까지 공급하기 위하여 내산성이 있는 viton 관을 사용하여 배관하였다.

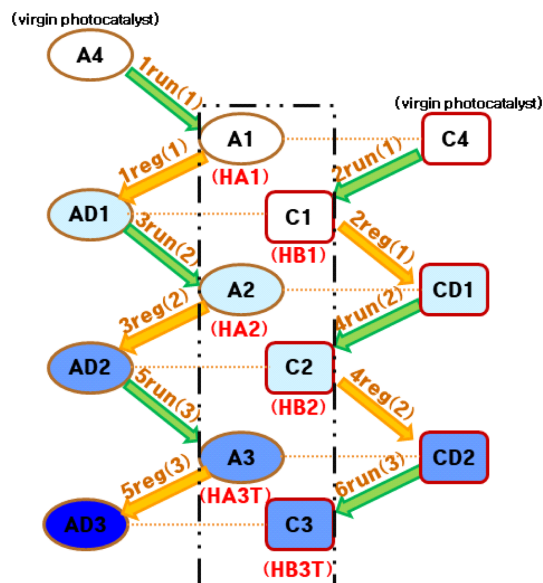


Fig. 4. Procedure of run and regeneration of alternately operating two annular UV/photo-catalytic reactors (A and C) system (AOTPR) in the integrated hybrid systems of HA and HB, respectively. 1) A1, A2 and A3 denote photocatalytic reactors using A4, AD1 and AD2, respectively, while A4, AD1 and AD2 denote virgin photocatalyst-loaded porous silica-based carrier, regenerated (1reg(1)) photocatalyst-loaded one upon 1 time-run (1run(1)) and 2 times regenerated (3reg(2)) photocatalyst-loaded one upon 2 time-runs (3run(2)), respectively, which also applies to C; Both x and y in terms of xrun(y) and xreg(y), denote cumulative number of run or regeneration in AOTPR and the one in A or C, respectively. 2) HAn and HBn denote the integrated hybrid systems composed of alternately operating photocatalytic reactors A and C, respectively, performing nth run prior to nth regeneration of photocatalyst carried in SiO₂ medium, and biofilters of the one with an improved design and the conventional one. 3) T denotes the reversal of feed direction of the biofilter with the improved design from ⑧ and ⑨ (solid line) to ⑩ (dotted line) as shown in Fig. 3a. 4) The running period of each stage was assigned to be 1 month.

2-2-3. 교대로 운전되는 두 개의 광촉매반응기시스템

환형 UV/광촉매반응기는 Fig. 4와 같이 교대로 운전되는 두 개의 광촉매반응기(A 및 C)로서, 외경, 내경 및 길이가 각각 8 cm, 4 cm 및 47 cm인 환형의 pyrex관을 제작하여 360 nm에서 주파장을 갖는 15W UV-A램프(437 mm(L)X28 mm(φ), 한성자외선)를 pyrex관의 내경 안에 삽입하였다. 그리고 교대로 운전되는 두 개의 환형 pyrex관의 내경 및 외경 사이에는 TiO₂-광촉매 졸 담지 후에 소성시킨 평균지름이 0.3 cm인 porous silica-based 담체를 각각 충전(유효부피 1.5 L)시켰다. Porous silica-based 담체(Fuji사, CARiAct Q-30)를 TiO₂-광촉매 졸 담지 후에 소성시킨 공정은 다음과 같다. 광촉매 Titanium tetra-isopropoxide를 isopropanol환형에서 가수분해하여 생성된 광촉매졸(나노팩, P&T-31C)을 나노팩에서 구입하였다. 폐가스가 pyrex관에 들어와서 접촉하는 pyrex관의 내부 표면을 광촉매졸에 dip-coating하여 상온에서 10분간 건조 후에 furnace에서 450 °C의 조건으로 30분 이상 소성시키고 이러한 dip-coating 및 소성공정을 3회 반복 시행하였다. 한편 porous silica-based 담체의 경우는 위와 같은 광촉매졸에 1일 동안 담가놓은 후에 상온에서 1일 동안 건조하였다. 그 후에 광촉매졸을 담지한 porous silica-based

담체를 dry oven에서 80 °C에서 10분간 그리고 150 °C에서 10분간 건조한 후에 furnace에서 450 °C에서 30분간 소성시켰다.

2-2-4. 바이오필터 시스템

2-2-4-1. 전통적 바이오필터와 개선된 바이오필터시스템의 구성

Fig. 3(b)와 같은 전통적인 4단의 바이오필터(L reactor; $\phi=5$ cm; effective height 80 cm)와 비교했을 때에 압력강하가 적고 제거효율이 유지되기 위하여 Fig. 3(a)와 같은 2단의 바이오필터 2개로 구성된, 개선된 바이오필터시스템(R reactor; $\phi=5$ cm; 유효높이 40 cm \times 2)을 구축하였다. 바이오필터 각 단의 길이는 25 cm이고, 각 단의 유효높이로서 각 단의 충전된 미생물담체의 높이는 20 cm이었다. 바이오필터 각 단의 sampling 구는 각 단의 바닥으로부터 8 cm 위치에 설치하였다. 바이오필터의 가장 하부 단 바닥의 아래 원뿔형 공간은 배출수 트랩으로 활용하고, 처리할 폐가스가 바이오필터에 top-down으로 공급되는 경우에 처리된 폐가스가 바이오필터 출구(exit)에서 배출되기 전에 배출수 표면과 접촉하여 배출수에 용해된 에탄올을 stripping하여 바이오필터 출구에 설치된 sampling 구에서 분석된 폐가스의 에탄올 출구 농도에 고려되게 하였다. 한편 바이오필터에 충전하는 미생물 담체로서 (주)삼천리탄소에서 구입한 평균지름이 2.5 mm인 입상 활성탄(BET 비표면적, 1,100 m²/g; micro-pore 용적, 0.4~0.6 cc/g; 평균세공반경, 13~20Å), 평균지름이 0.6 mm인 compost 및 (주)삼광수기에서 구입한, 입도평균(median)이 25 mesh인 페타이어 분말과 EVA (ethyl vinyl acetate)의 혼합물을 압출하고 코코넛유래 활성탄 분말(150 mesh, BET 비표면적 1,107 m²/m³)을 도포한 페타이어 담체(유효지름 5 mm, 비표면적 1,500 m²/m³)로 구성된 동부피의 혼합물을 사용하였다. 이와 같이 미생물 담체로서 입상 활성탄, compost 및 페타이어 담체를 1 대 1의 동 부피로 혼합하여 사용하였고[21], 미생물담체에 접종할 미생물은 황화수소 분해균주 *Enterobacter sp.* 1153 및 *Burkholderia cepacia* G4의 consortium[21]으로 하였다.

2-2-4-2. 미생물 배양 및 접종

Burkholderia cepacia G4를 바이오필터의 담체에 접종하기 위하여 다음과 같이 배양하였다. 아래의 Table 1과 같은 조성의 medium을 조제하고 salt stock solution (100 mL), CaCl₂·2H₂O (10 mL), MgSO₄·7H₂O (10 mL) 및 sterilized distilled water (880 mL)를 혼합하여 1 L로 만든 후에 페놀 22 μ L (5 mM)를 첨가한 medium을 조제하였다. 고

Table 1. Compositions of buffer and mineral solution

Salt stock solution		Mineral solution	
NaHPO ₄	70 g/L	CaCl ₂ ·2H ₂ O	1.5 g/L
KH ₂ PO ₄	30 g/L	MgSO ₄ ·7H ₂ O	24.6 g/L
NaCl	50 g/L		
NH ₄ Cl	10 g/L		

Table 2. Compositions of culture medium

Culture medium	
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	8.0 g/L
Yeast extract	2.0 g/L
KH ₂ PO ₄	1.0 g/L
KH ₂ PO ₄	1.0 g/L
MgCl ₂	0.2 g/L
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.01 g/L
NH ₄ Cl	1.5 g/L

체배지에 *Burkholderia cepacia* G4를 도말하여 생성된 콜로니를 백금으로 긁어서 조제한 medium에 접종하여 shaking incubator에서 30 °C와 200 rpm의 조건으로 진탕 배양하였다. 이때에 optical density를 spectrometer를 사용하여 600 nm의 파장에서 3시간마다 측정하여 흡광도가 0.8 이상일 때에 바이오필터의 담체에 접종하였다. 한편 *Enterobacter sp.* 1153을 바이오필터의 담체에 접종하기 위하여 다음과 같이 배양하였다. Table 2와 같은 조성의 medium을 조제한 후에 고체배지에 *Enterobacter sp.* 1153을 도말하여 생성된 콜로니를 백금으로 긁어서 조제한 medium에 접종하여 shaking incubator에서 30 °C, 200 rpm의 조건으로 진탕 배양하였다. 이때에 optical density를 spectrometer를 사용하여 660 nm의 파장에서 3시간마다 측정하여 흡광도가 0.8 이상일 때에 바이오필터의 담체에 접종하였다. 바이오필터 담체에 미생물접종은 진탕배양된 *Burkholderia cepacia* G4와 *Enterobacter sp.* 1153을 혼합하여 48시간 동안 0.4 ml/min의 유량으로 혼합 medium을 바이오필터로 재순환시켜서 수행되었다.

3. 실험

3-1. 통합시스템의 운전

3-1-1. 통합시스템의 운전 순서

통합시스템의 운전 순서는 Table 3과 같다. 통합시스템의 각 stage에서의 운전 기간은 1달이었고, Table 3에서 “T”는 개선된 바이오필터인 R 반응기에서 공급 폐가스의 방향 전환을 의미한다. 이러한 공급 폐가스의 방향은 HA3T stage의 15일째 운전에서 전환되었고 HB3T stage의 마지막까지 유지되었다. 이와 같이 에탄올 및 황화수소 동시 함유한 폐가스 처리를 수행하기 위하여 교대로 운전되는 두 개의 UV/ 광촉매반응기(A 및 C)와 바이오필터(개선된 바이오필터시스템(R reactor) 또는 전통적 바이오필터(L reactor))로 이루어진 통합시스템(HA 및 HB)을 6개월 동안 운전하였다.

3-1-2. 통합시스템의 운전조건

에탄올과 황화수소를 동시 함유한 폐가스의 공급 시스템에서 유

Table 3. Operating-order of integrated hybrid system for waste-air treatments

Stage number	1	2	3	4	5	6
Stage name	HA1	HB1	HA2	HB2	HA3T	HB3T

- HAn and HBn denote the name of operating stage of their corresponding integrated hybrid systems composed of alternately operating photocatalytic reactors A and C, as shown in Fig. 4, respectively, performing nth run prior to nth regeneration of photocatalyst carried in SiO₂ medium, and biofilters of the one with an improved design and the conventional one.

- T denotes the reversal of feed direction of the biofilter with an improved design, from ⑧ and ⑨ (solid line) to ⑩ (dotted line), as shown in Fig. 3a, which took place on 15th day-operation of HA3T and was maintained until the end of the operation of HB3T.

- The running period of each stage was assigned to be 1 month.

Table 4. Operating conditions of integrated hybrid system for waste-air treatment

Pollutants in waste air	Feed concentration (ppmv) of sequential runs in order						Waste-air flow rate (L/min)
	HA1	HB1	HA2	HB2	HA3T	HB3T	
Ethanol	200	200	200	200	200	200	3
H ₂ S	10	10	10	10	20	20	

- Integrated hybrid system (HAN and HBN) for waste air treatment was composed of alternately operating-two annular UV/photo-catalytic reactor(A and C) system and biofilters of the improved design and the conventional one.
- The two annular photocatalytic reactors (effective volume of each reactor: 1.5 L) packed with porous SiO₂ media carrying TiO₂-anatase photocatalyst, one of which was alternately operated for a month/run while the other was regenerated by 100 °C hot air for 5 h with 15 W UV(-A)-light on for 3 d, performed to continuously treat waste air containing ethanol and hydrogen sulfide at the rate of 3 L/min.
- Waste air treated by the process of photocatalytic reactors was divided into two streams of 1.5 L/min fed, in parallel, to each biofilter of the one with the improved design and the conventional one.

량 3 L/min의 폐가스를 상온(room temperature)에서 발생시켜서, 통합시스템 및 각 요소 공정의 성능평가를 위하여 구성된 Fig. 2와 같은 통합시스템에 공급하였다. 통합시스템의 마지막 공정인 바이오필터 공정에서 의미 있는 실험 데이터를 얻기 위해서 Table 4와 같이 에탄올의 경우 200 ppm을 동시 함유시켰고 황화수소의 경우에는 10 ppm을 함유시키다가 운전 4개월 후인 HA3T stage부터는 20 ppm을 동시 함유시켰다. Fig. 4와 같이 교대되는 광촉매반응기에 충전된 다공성 실리카 광촉매담체의 부피는 각각 약 1.5 L로서 EBCT 30 s를 만족시켰다. 성능평가를 위해서 교대로 운전되는 두 개의 환형 광촉매반응기 시스템을 각각 1 month/회(run)의 조건으로 Fig. 4와 같이 상온에서 각각 3회(runs)씩 운전하였다. 광촉매반응기의 광원은 15W UV A Lamp이었고 각 stage 초기에 새로운 광원으로 교체하였다. TiO₂를 담지한 SiO₂로 충전된 광촉매반응기의 pyrex 외벽에 광도계 [UV light (290-390 nm) meter, YK-34UV, SECHANG Instrument]를 설치하고 각 stage 초기에 광촉매반응기의 pyrex 외벽에서 광촉매 반응기 밖으로 배출되는 광도를 측정하였다.

한편 광촉매반응기에서 처리된 유량 3 L/min의 폐가스는 반으로 나뉘어서 전통적 L 바이오필터 반응기와 본 연구의 R 바이오필터 시스템인 두 개(L 반응기 및 R 반응기)의 바이오필터시스템에 각각 유량 1.5 L/min의 폐가스가 공급되었다. Table 1 및 2의 영양액을 동량 혼합한 buffer 용액을 L 반응기에 10 mL/day의 조건으로 공급하고, 상하 2개의 R 반응기 각각에 5 mL/day의 조건으로 바이오필터에 공급하였다. 이와 같은 운전조건으로 교대로 운전하는 광촉매반응기와, R 반응기 또는 L 반응기의 바이오필터로 구성된 통합시스템을 상온에서 운전하고 각 공정의 sampling 구에서 채취된 sample의 에탄올 및 황화수소의 농도를 측정하고 각각의 제거율(removal efficiency)을 산출하여 통합시스템의 성능평가 및 적정운전조건 확립을 수행하였다.

3-2. 분석방법

3-2-1. 에탄올과 황화수소의 농도 분석

각 sampling 구에서 추출된 폐가스에 함유된 에탄올과 황화수소 농도에 대한 분석 방법으로서 각각 Lim 등[25]과 Lee와 Lim[33]의 분석 방법을 적용하였다.

3-2-2. 에탄올과 황화수소의 제거효율 분석

에탄올과 황화수소에 대한 각각의 제거효율은 각각의 단위공정에 대한 feed 농도에서 각 sampling 구에서 측정된 농도를 뺀 값을 각각의 단위공정에 대한 feed 농도로 나누어서 구하였다.

3-2-3. 바이오필터 담체 및 배출수 분석

3-2-3-1. 바이오필터 담체의 pH

통합시스템 운전을 마친 후에 바이오필터(L reactor 및 R reactor) 각각의 sampling 구에서 바이오필터 담체의 sample을 10 g씩 채취하여 비이커에 담고, 3차 증류수 50 ml로 교반 후에 상층액(supernatant) 부분을 pH meter (Istek 720P)로 2 회 측정하였다.

3-2-3-2. 바이오필터 배출수의 음이온 분석

바이오필터의 배출수 분석을 위하여 통합시스템의 운전기간 동안의 바이오필터 배출수의 유량, pH 및 황 이온 분석을 수행하였다. 바이오필터 배출수의 황 이온 분석방법으로서, S²⁻ 및 SO₃²⁻ 이온 분석을 위하여, 각각 USEPA method 376.2 또는 폐수처리용 Standard Method 4500-S²⁻ D의 methylene blue 법[36]과 폐수처리용 Standard Method 4500-SO₃²⁻ B의 Iodometric 법[37]을 사용하였다. 한편 바이오필터 배출수에서의 SO₄²⁻ 이온분석을 위하여 이온 크로마토그라프법을 사용하였다. 사용된 이온 크로마토그래프에서 시료를 GF/C filter로 필터링하고 0.2 µm membrane filter로 필터링 한 후에 이온 크로마토그래프(ICS-2100) 분석을 수행하였다.

4. 결과 및 토론

4-1. 통합시스템의 동적 운전특성

4-1-1. 통합시스템의 에탄올 제거

에탄올과 황화수소를 동시함유한 폐가스처리를 위한 통합처리시스템의 운전 stage에 따른 각 단위공정(광촉매반응기 및 바이오필터 L과 R 반응기)에서의 에탄올 동적 제거거동은 Figs. 5(a)-5(f)와 같다. 한편 각 stage 별 통합처리시스템에서의 처리효율과 광촉매반응기 및 바이오필터(L 및 R 반응기) 각 단계에서의 처리효율은 Figs. 6(a)-6(f)와 같다.

광촉매반응기 시스템에서 Fig. 4와 같이 재생을 경험하지 않은 A4를 충전한 광촉매반응기 시스템(A1)의 에탄올 제거효율은 Figs. 5a 및 6a와 같이 다공성 SiO₂ 담체의 흡착으로 인한 초기 100% 제거효율에서 흡착이 점차 포화되면서 에탄올 제거효율이 점차 떨어지고 운전 주기(30일)가 지난 후에 정상 상태에서 약 55%의 제거효율을 보였다. 따라서 흡착을 포함한 가역적 및 비가역적 총 비활성화에 의한 에탄올 제거효율의 감소분은 약 45%이었다. 이러한 에탄올 제거효율은, 본 연구에서의 약 200 ppmv의 에탄올보다 약 50%만큼 더 적은 농도인 약 100 ppmv의 에탄올과 10 ppmv의 황화수소를 동시 함유한 폐가스를 처리한 Lee와 Lim[8]의 보고보다

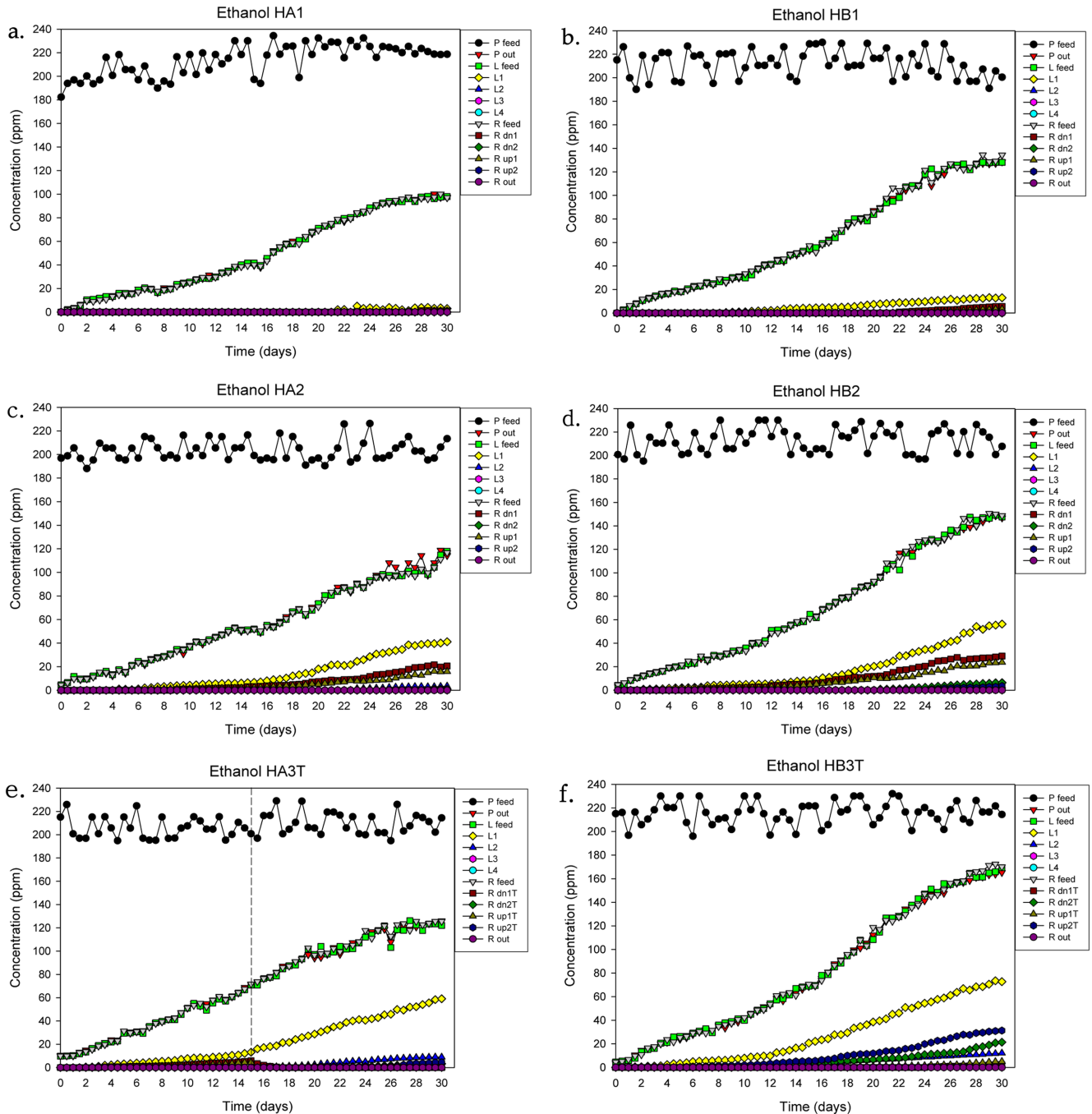


Fig. 5. Time-dependent behavior of ethanol feed and effluent concentration of each process at its designated sampling ports (photocatalytic reactor (P); biofilter (R(Fig. 3a) and L(Fig. 3b)) of integrated hybrid systems (HAn and HBn) treating ethanol-and-H₂S containing-waste-air, composed of alternately operating photocatalytic reactors A and C, as shown in Fig. 4, respectively, performing n^{th} run prior to n^{th} regeneration of photocatalyst carried in SiO₂ medium, and biofilters of the one with an improved one(R reactor) and the conventional one (L reactor): (a) stage 1 of HA1; (b) stage 2 of HB1; (c) stage 3 of HA2; (d) stage 4 of HB2; (e) stage 5 of HA3T; (f) stage 6 of HB3T (R_{out} denotes a sampling port at the exit of merged effluent from R_{dn} and R_{up}).

약 5% 만큼 적었다. 그럼에도 불구하고 Fig. 4와 같이 첫 번째 광촉매 재생을 경험한 AD1을 충전한 광촉매반응기 시스템(A2)의 에탄올 제거효율은 Figs. 5c 및 6c와 같이 약 50%로서 A1과 비교하여 에탄올 제거효율의 감소는 약 5%로 관찰되었는데, 이러한 에탄올 제거율의 감소분은 Lee와 Lim[8]의 보고와 일치하였다. 그러나 Fig. 4와 같이 두 번째 광촉매 재생을 한 AD2를 충전한 광촉매반응기 시스템(A3)의 정상 상태에서의 에탄올 제거효율은 Figs. 5e 및

6e와 같이 약 45%로서 그 감소분은 A2와 비교하여 약 5% 정도로서, 약 1% 정도로 미미한 정도를 보이는 Lee와 Lim[8]의 보고보다 컸었다. 따라서 A4, 첫 번째 재생한 AD1 및 두 번째 재생한 AD2를 각각 충전한 A1, A2 및 A3의 운전 후에, 에탄올 제거효율의 견지에서 흡착을 포함한 가역적 및 비가역적 총 비활성화에 따른 제거효율 감소분은 각각 약 45, 50 및 55%이었다. 따라서 에탄올 제거과정에서 다공성 SiO₂ 담체의 흡착을 가역적 비활성화로 간주하

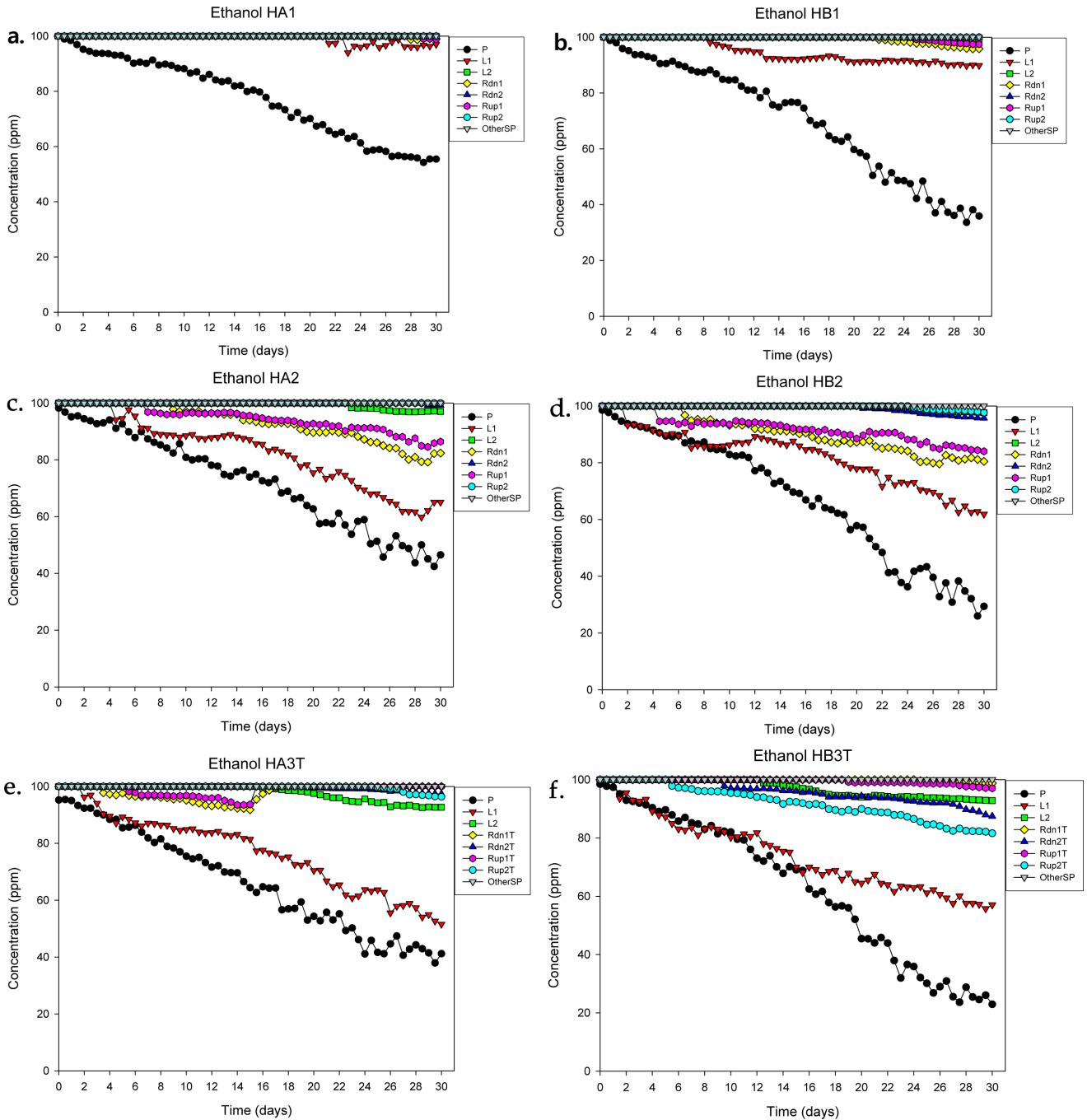


Fig. 6. Time-dependent behavior of ethanol-removal efficiency of each process at its designated sampling ports (photocatalytic reactor(P); biofilter (R(Fig. 3a) and L(Fig. 3b)) of integrated hybrid systems (HAN and HBn) treating ethanol-and-H₂S containing-waste-air, composed of alternately operating photocatalytic reactors A and C, as shown in Fig. 4, respectively, performing nth run prior to nth regeneration of photocatalyst carried in SiO₂ medium, and biofilters of the one with an improved one(R reactor) and the conventional one(L reactor): (a) stage 1 of HA1; (b) stage 2 of HB1; (c) stage 3 of HA2; (d) stage 4 of HB2; (e) stage 5 of HA3T; (f) stage 6 of HB3T (SP denotes sampling ports.).

고 흡착을 포함한 광촉매의 가역적 비활성화에 의한 제거효율 감소분이 재생 후 사용 횟수에 무관하게 일정하다고 가정할 때에, 첫 번째 재생 후 AD1 및 두 번째 재생 후 AD2는 사용 후에, 즉 A2와 A3는 A1보다 운전 후에 담지된 광촉매의 비가역적 비활성화에 따른 에탄올 제거효율 감소분이 각각 약 5와 10%만큼 증가하였다. 한편 교대로 운전되는 다른 환경 광촉매반응기 시스템(C)에서는 동일한 담지된 광촉매의 재생 횟수 및 운전 횟수에서 환경 광촉매반

응기시스템(A)보다 에탄올 제거효율이 각각 약 20% 만큼의 감소를 보였으나, 광촉매의 재생 횟수 및 운전 횟수 당 에탄올을 제거효율이 약 5%의 감소를 보이는 점에서 환경 광촉매반응기시스템(A)와 거의 동일하게 관찰되었다.

교대로 운전되는 환경 광촉매반응기 시스템의, 담지된 광촉매의 재생 횟수 및 운전 횟수의 증가에 따른 에탄올 제거효율의 감소에 따라서 후처리공정인 바이오필터에서 Fig. 5와 같이 파과가 발생하

였다. 통합시스템 HA1, HB1, HA2 및 HB2 stage와, HA3T stage의 초반에는 개선된 바이오필터(R reactor)에서는 $R_{dn1} > R_{up1} > R_{dn2} > R_{up2}$ 의 순서로 과과가 발생하였고, 한편 통합시스템 HA3T stage 후반과 HB3T stage의 개선된 바이오필터(R reactor)에서는 궁극적으로 $R_{up2} > R_{dn2} > R_{up1} > R_{dn1}$ 의 크기 순서로 과과가 발생하였다. 또한, 각 광촉매반응기 처리농도가 담지된 광촉매의 재생 횟수 및 운전 횟수가 증가함에 따라 증가하기 때문에, 바이오필터 L 반응기

및 R 반응기로의 feed 농도가 증가하므로 각 바이오필터의 과과 농도가 통합시스템의 운전 횟수가 HA1, HB1, HA2 및 HB2 stage까지 커짐에 따라서 증가하였다. 한편, 통합시스템 HA3T와 HB3T stage의 운전에서도 광촉매 비활성화로 인하여 각 광촉매반응기 처리농도가 각각 통합시스템 HA2 및 HB2 stage의 경우보다 증가하였기 때문에, 바이오필터 L 반응기의 경우는 바이오필터로 공급되는 폐가스(feed)의 에탄올 농도가 증가하므로 각 단계에서 과과 농도가

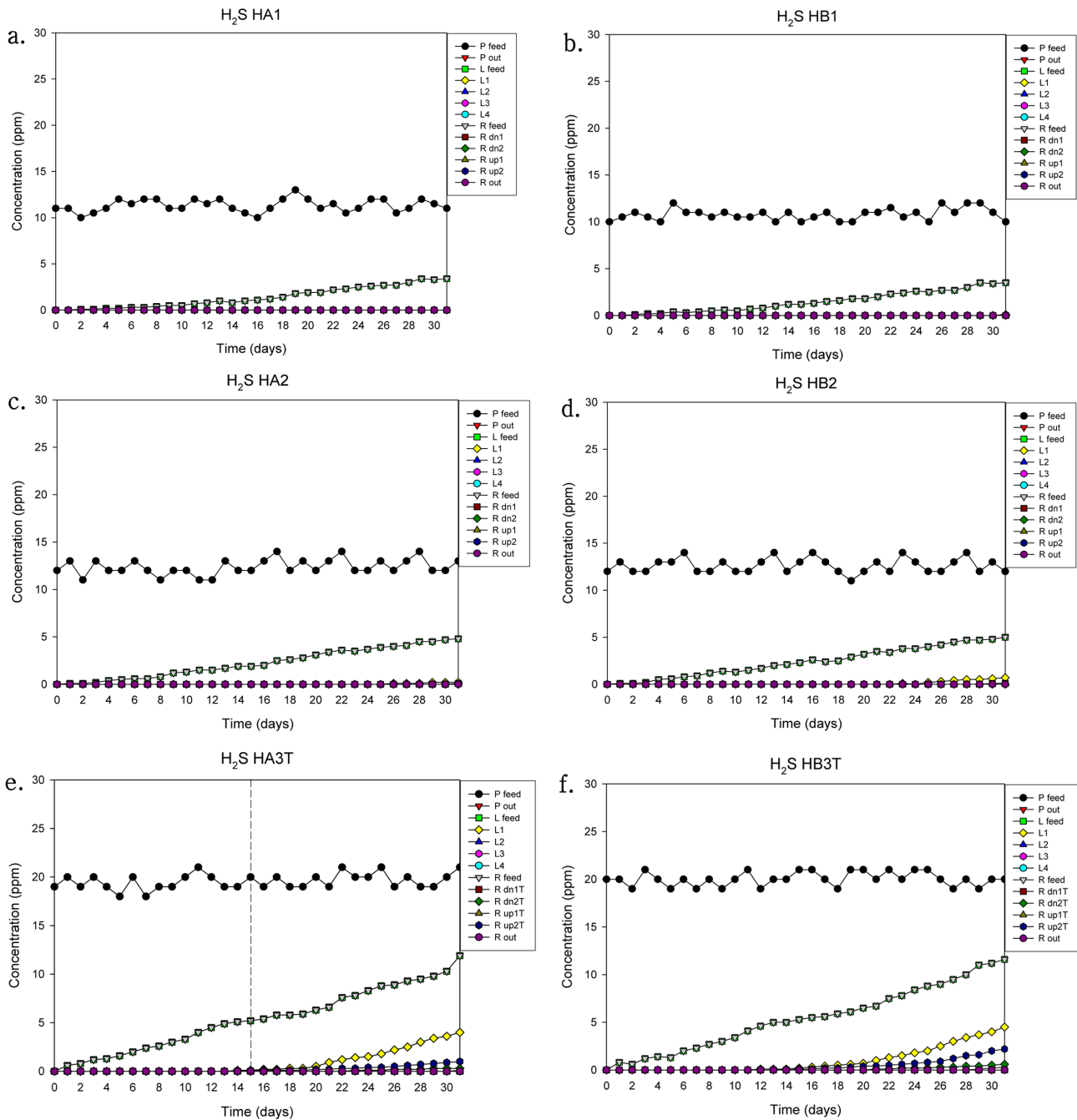


Fig. 7. Time-dependent behavior of hydrogen sulfide feed and effluent concentration of each process at its designated sampling ports (photocatalytic reactor (P); biofilter (R(Fig. 3a) and L(Fig. 3b)) of integrated hybrid systems (HAN and HBn) treating ethanol-and-H₂S containing-waste-air, composed of alternately operating photocatalytic reactors A and C, as shown in Fig. 4, respectively, performing n^{th} run prior to n^{th} regeneration of photocatalyst carried in SiO₂ medium, and biofilters of the one with an improved one (R reactor) and the conventional one(L reactor): (a) stage 1 of HA1; (b) stage 2 of HB1; (c) stage 3 of HA2; (d) stage 4 of HB2; (e) stage 5 of HA3T; (f) stage 6 of HB3T (R_{out} denotes a sampling port at the exit of merged effluent from R_{dn} and R_{up}).

증가하였으나, 바이오필터 R 반응기의 경우는 공급 폐가스의 에탄올 농도가 증가하였음에도 불구하고 HA3T stage의 도중에 폐가스

의 공급 방향이 바뀌어진 영향으로 편류가 제거되어서 각 단계에서 파과 농도와 제거효율이 비슷하거나 특히 각각 Fig. 5(e) 및 Fig.

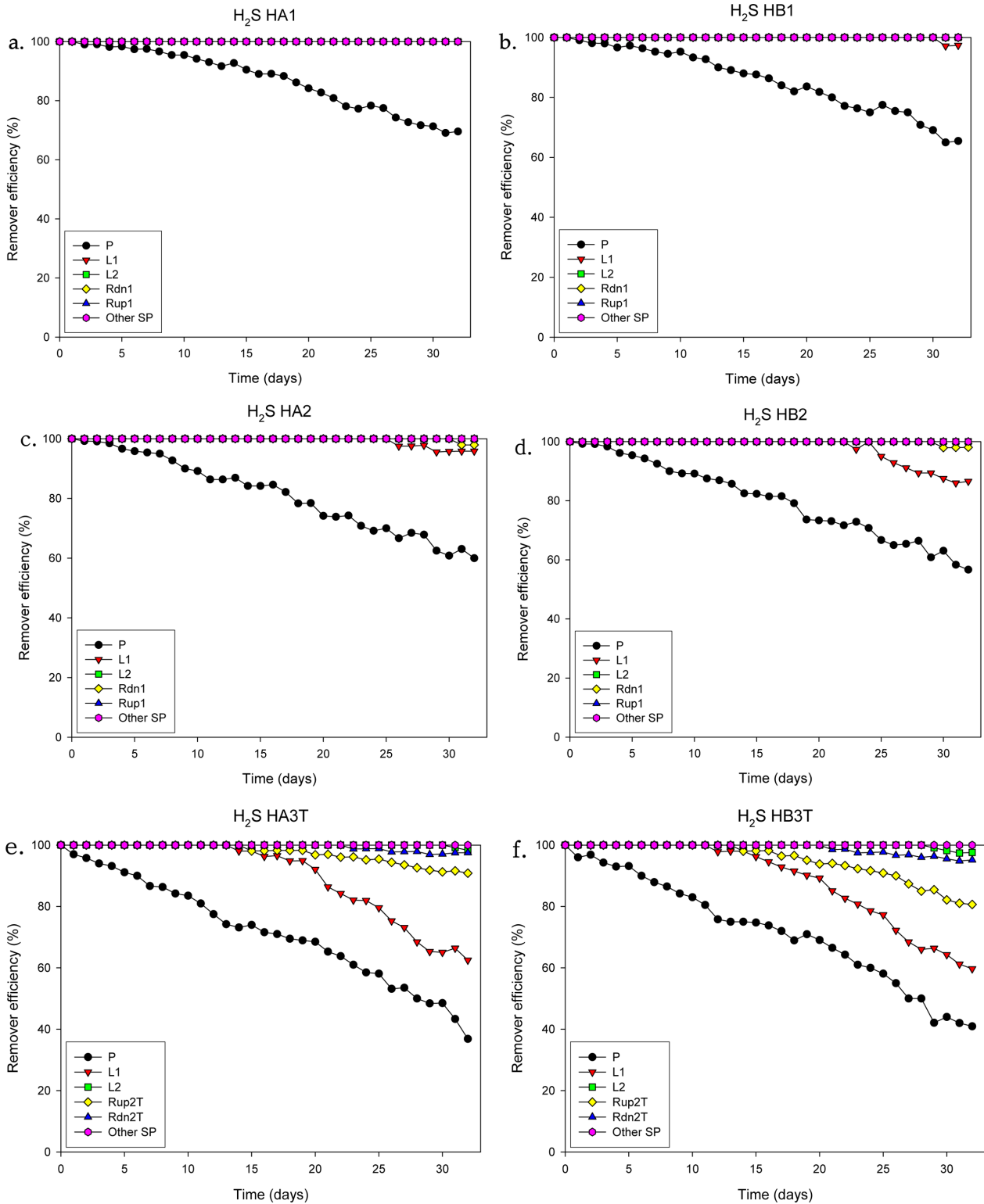


Fig. 8. Time-dependent behavior of hydrogen sulfide-removal efficiency of each process at its designated sampling ports (photocatalytic reactor (P); biofilter (R(Fig. 3a) and L(Fig. 3b)) of integrated hybrid systems (HAN and HBN) treating ethanol-and-H₂S containing-waste-air, composed of alternately operating photocatalytic reactors A and C, as shown in Fig. 4, respectively, performing n^{th} run prior to n^{th} regeneration of photocatalyst carried in SiO₂ medium, and biofilters of the one with an improved one(R reactor) and the conventional one(L reactor): (a) stage 1 of HA1; (b) stage 2 of HB1; (c) stage 3 of HA2; (d) stage 4 of HB2; (e) stage 5 of HA3T; (f) stage 6 of HB3T (SP denotes sampling ports.).

6(e)와 같이 각각 감소 및 증가하였다. 통합시스템의 HA1, HB1, HA2 및 HB2 stage와, HA3T stage의 초반에는 개선된 바이오필터(R reactor)에서는 Fig. 5와 같이 $R_{dn1} > R_{up1} > R_{dn2} > R_{up2}$ 의 순서로 과파가 발생하였으므로 에탄올 처리효율의 크기는 Fig. 6(a)-6(e)와 같이 $R_{up2} > R_{dn2} > R_{up1} > R_{dn1}$ 의 순서이었다. 한편 통합시스템 HA3T stage 후반과 HB3T stage의 개선된 바이오필터(R reactor)에서는 궁극적으로 $R_{up2} > R_{dn2} > R_{up1} > R_{dn1}$ 의 순서로 과파가 발생하였으므로, 에탄올 처리효율의 크기는 각각 Fig. 6(e)-6(f)와 같이 $R_{dn1} > R_{up1} > R_{dn2} > R_{up2}$ 로서, 통합시스템 HA1, HB1, HA2 및 HB2 경우의 순서와 거꾸로 바뀌었다.

4-1-2. 통합시스템의 황화수소 제거

에탄올과 황화수소를 동시함유한 폐가스처리를 위한 통합처리시스템의 운전 stage에 따른 각 단위공정(광촉매반응기 및 바이오필터 L과 R 반응기)에서의 황화수소 처리저동은 Fig. 7과 같다. 통합처리시스템의 공급되는 폐가스(feed)의 황화수소 농도가 HA3T와 HB3T stage에서 각각 10 ppmv에서 20 ppmv로 급증함에 따라서, 광촉매반응기에서의 처리농도가 각각 증가하여서 바이오필터 L 반응기 및 R 반응기로의 공급 폐가스(feed)의 황화수소 농도가 각각 증가하였다. 그 결과 통합시스템 HA3T와 HB3T stage에서 바이오필터 L 반응기 및 R 반응기의 황화수소 처리농도가 궁극적으로 $L_1 > R_{up2} > R_{dn2}$ 의 크기 순서이고 통합시스템 HA2와 HB2 stage보다 두드러지게 더 크게 증가하였다.

한편 각 stage별 통합처리시스템에서의 처리효율과 광촉매반응기 및 바이오필터(L 및 R 반응기) 각 단위에서의 처리효율은 Fig. 8과 같다. Fig. 4와 같이 같은 재생 횟수 및 운전 횟수에서 먼저 운전을 한 환형 광촉매반응기 시스템(A)과 교대로 운전되는 다른 다른 환형 광촉매반응기 시스템(C)은 에탄올 제거 경우와는 다르게 Fig. 8과 같이 서로 비슷한 황화수소 제거효율을 보였다. 광촉매반응기 시스템에서 재생을 경험하지 않은 A4를 충전한 광촉매반응기 시스템(A1)의 황화수소 제거효율은 Fig. 8a와 같이 다공성 SiO_2 담체의 흡착으로 인한 초기 100%에서 흡착이 포화되면서 황화수소 제거효율이 점차 떨어지고 운전 주기가 지난 후에 정상 상태에서 약 70%의 제거효율을 보였다. 따라서 흡착을 포함한 가역적 및 비가역적 총 비활성화에 따른 황화수소 제거효율의 감소분은 약 30%이었다. Fig. 8에서 각 stage의 광촉매반응기 시스템의 황화수소 제거에서는, 각 운전 횟수에서 에탄올 제거와 다르게 시간이 지남에 따라서 Lee와 Lim[8]의 보고와 같이 반복적인 지수적 또는 선형적 감소를 보였다. 이것은 황화수소 제거효율이 시간이 감에 따라 흡착과 광촉매 산화에 의한 황화수소 제거가 진행되면서 지수적 또는 선형적 감소를 보이고 흡착이 포화되어서 정상 상태에 이르렀으나 광촉매의 비활성화가 발생하여 새로운 정상 상태를 유지하는 것이 반복되는 현상에 기인하였다. 황화수소 제거효율이 에탄올 경우보다 빠르게 정상 상태에 도달하는 것은 본 연구에서 사용한 다공성 SiO_2 담체의 황화수소 흡착능이 에탄올 경우보다 현저히 작기 때문이었다. 첫 번째 광촉매 재생을 경험한 AD1을 충전한 광촉매반응기 시스템(A2)의 황화수소 제거효율은 Fig. 8c와 같이 약 60%로서 A1과 비교하여 감소분은 약 10%로 관찰되었다. 더구나 두 번째 광촉매 재생을 한 AD2를 충전한 광촉매반응기 시스템(A3)의 황화수소 제거효율은 Fig. 8e와 같이 37%로서, A2와 비교하여 약 23%만큼 훨씬 감소하였다. 따라서 A4, AD1 및 AD2를 각각 충전한 A1, A2

및 A3의 운전 후에, 황화수소 제거효율 건지에서 흡착을 포함한 가역적 및 비가역적 총 비활성화에 따른 제거효율의 감소분은 각각 약 30, 40 및 63%이었다. 따라서 황화수소 제거과정에서 에탄올 경우와 마찬가지로 다공성 SiO_2 담체의 흡착을 가역적 비활성화로 간주하고 흡착을 포함한 광촉매의 가역적 비활성화에 따른 제거효율 감소분이 재생 후 사용 횟수에 무관하게 일정하다고 가정할 때에, 첫 번째 재생 후 AD1 및 두 번째 재생 후 AD2는 사용 후에, 즉 A2와 A3는 A1보다 운전 후에 담지된 광촉매의 비가역적 비활성화에 따른 제거효율의 감소분이 황화수소 제거효율 건지에서 각각 약 10과 33%만큼 증가하였다. 따라서 광촉매의 사용 횟수가 세 번째에서 광촉매의 비가역적 비활성화에 따른 황화수소 제거효율 감소분의, 직전 사용 횟수보다 증가 폭은 약 23%로써 사용 횟수가 두 번째인 경우의 약 10%보다 훨씬 더 커졌다. 이러한 현상은, 광촉매의 사용 횟수가 세 번째에서 직전 사용 횟수보다 증가 폭이 약 2%로써 사용 횟수가 두 번째인 경우의 약 5%보다 더 적어졌다고 보고한 Lee와 Lim[8]의 경우보다 본 연구에서는 광촉매의 비가역적 비활성화에 따른 황화수소 제거효율 감소분의 증가가 훨씬 더 크고, 본 연구에서는 Lee와 Lim[8]의 경우와 반대로 사용 횟수가 증가하면서 오히려 훨씬 더 커졌다. 그 이유로서 Lee와 Lim[8]의 경우는 공급 폐가스(feed)의 에탄올 및 황화수소의 동시함유 농도가 각각 100 및 10 ppmv이었으나, 본 연구에서 A1과 A2의 경우는 각각 200 ppmv 및 10 ppmv이고, 광촉매의 사용 횟수가 세 번째인 A3의 경우는 황화수소 농도가 20 ppmv로서 200%로 증가하였기 때문이었다.

한편 개선된 바이오필터(R 반응기)에서 황화수소의 경우는 과과정도가 에탄올의 경우만큼 두드러지는 않았으나 에탄올 경우와 비슷한 추세가 관찰되었다.

4-3. 광촉매반응기의 배출광도 특성

통합시스템의 각 운전 stage 초기에 광촉매반응기의 pyrex 외벽에서의 광도를 Fig. 9과 같이 측정하였다. 통합시스템의 운전 stage가 진행할수록 광촉매반응기들의 외벽(pyrex) 밖에서의 광도는 점점 증가하였다가 각각 1.128 및 1.07 mW/cm^2 의 광도를 유지하였다. 이것은 통합시스템에서 각각 광촉매반응기의 광촉매 재생횟수가 커질수록 비가역적으로 비활성화 또는 불용화(unavailability)된 광촉매 비율이 증가함에 따라서 광원에서 조사되는 UV를 흡수 또는 활용하지 못하고 산란, 반사 또는 통과시키기 때문이었다. 광촉매반응기 밖으로 배출되는 광도는, Fig. 4와 같은 통합시스템 HA1의 A4를 충전한 광촉매반응기 시스템(A1), 통합시스템 HA2의 AD1을 충전한 광촉매반응기 시스템(A2) 및 통합시스템 HA3T의 AD2를 충전한 광촉매반응기 시스템(A3)의 운전 초기에 Fig. 9과 같이 각각 0.068, 0.127 및 0.128 mW/cm^2 를 나타내었다. 따라서 광촉매가 활용하지 못하고 배출되는 광도는 A1의 운전 초기에 가장 작았고, 그 후의 A1 운전에서 광촉매가 비활성화되거나 활용되지 못해서 A2의 운전 초기에 A1의 운전 초기보다 활용하지 못하고 배출되는 광도가 증가하였으며 A3의 운전 초기에서는 A2의 운전 초기와 비슷하게 유지되었다. 이러한 관찰은, 광촉매의 비활성화 또는 활용되지 못하는 정도가 A1의 운전 후에 비교적 크게 발생하였고 이렇게 이미 발생한 광촉매의 비활성화 또는 불용화 때문에 A2의 운전 중에 광촉매가 비활성화되거나 활용되지 못하는 정도가 매우 낮음에도 불구하고, A2의 운전 후에 A1의 운전 후보다 에탄올 제거효율 감소분이 비교적 큰 5%만큼 증가한 분석과 일치하였고, Lee와

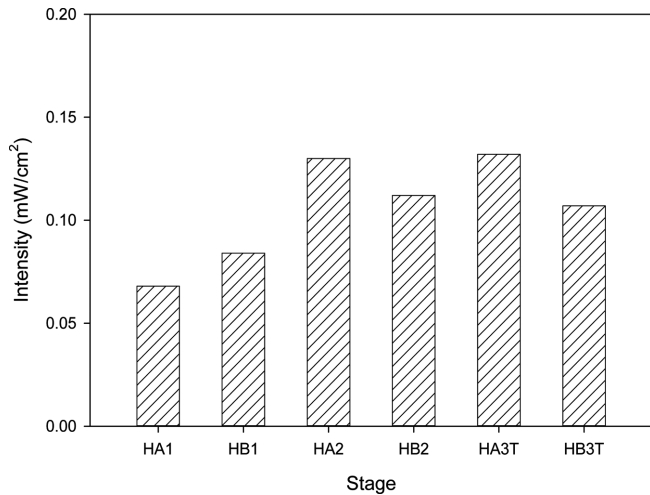


Fig. 9. Intensity of UV light emitted to the outside of a photocatalytic reactor of the integrated hybrid system through its pyrex wall at each operating stage.

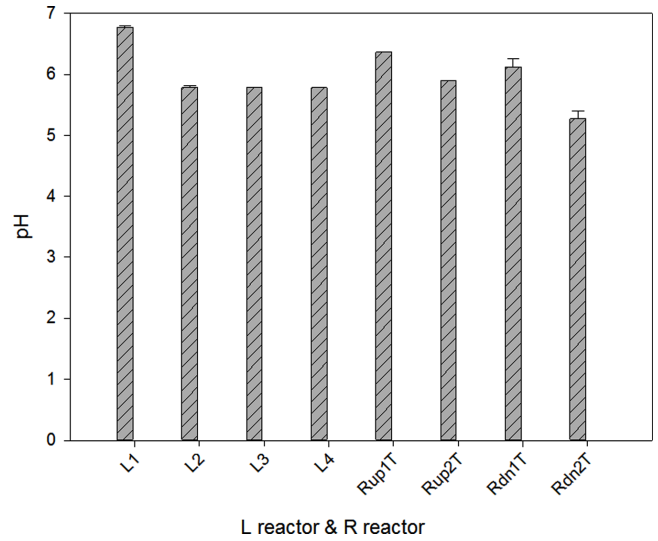


Fig. 10. Distribution of biofilter-media pH at various effective heights of biofilters (L and R reactors).

Lim[8]의 보고와도 일치하였다.

그러나 Fig. 9과 같이 A3의 운전 초기에서는 A2의 운전 초기와 배출 광도가 비슷하게 유지되어서 A2의 운전에서 발생한 추가적인 광촉매의 비활성화 또는 불용화의 정도가 매우 적기 때문에, A3의 운전 중에도 발생한 광촉매의 비활성화 또는 불용화의 정도가 매우 적어서 A3의 운전 후에 A2의 운전 후보다 에탄올 제거효율 감소분이 상대적으로 미미하였다고 보고한 Lee와 Lim[8]의 경우와 다르게, 본 연구에서 A3의 운전 후에 A2의 운전 후보다 에탄올 제거효율 감소분이 에탄올 제거효율 감소분이 비교적 큰 5%만큼 증가하였다. 이러한 현상은 Lee와 Lim[8]의 경우와 다르게 HA3T stage에서 에탄올과 동시 함유된, 광촉매의 비가역적 비활성화의 주요 요인으로서, TiO_2 격자(lattice)의 산소 결핍(oxygen vacancy)의 산소 이온을 대신하는 황 이온[38,39]을 활용가능하게하는 황화수소 농도가 두 배로 증가하여, A3의 운전 중에 발생한 광촉매의 비가역적 비활성화와 광촉매 표면에서 에탄올과 황화수소 간의 흡착을 위한 상호 경쟁의 제고에 따른 에탄올의 제거효율 감소로 해석되었다.

4-4. 통합처리시스템의 바이오필터 분석 결과

4-4-1. 바이오필터 담체의 pH

바이오필터 L 반응기와 R 반응기의 각 단계에서 담체의 pH는 Fig. 10과 같다. 바이오필터 L 반응기에서 각 단계의 미생물담체 pH 분포는 L1단이 6.7로서 중성에 가까웠고 L2, 3, 4단에서는 약간 산성화되어서 5.78을 나타내었다. 이것은 바이오필터 운전 중에 공급되는 buffer 용액이 위에서 공급되어 밑으로 내려가면서 황산이온(SO_4^{2-})을 흡수하면서 완충작용을 하였기 때문이다. 한편 R 반응기에서는, R_{up} T 반응기 경우는 폐가스의 공급 방향을 바꾸기 전 운전 stage들에서 폐가스공급이 bottom-up이므로 위에서 공급된 buffer 용액이 아래로 내려오면서 흡수한 황산이온(SO_4^{2-}) 액적을 폐가스가 다시 위로 상승시킨 영향이 커서, 윗단($\text{R}_{\text{up}}2\text{T}$)과 아랫단($\text{R}_{\text{up}}1\text{T}$)의 pH 값이 각각 5.89 및 6.36을 보였다. 한편 R_{dn} T 반응기 경우는 폐가스의 공급 방향을 바꾸기 전 운전 stage들에서 폐가스공급이 top-down이고 위에서 공급된 buffer 용액이 밑으로 내려오면서 L 반응기와 마찬가지로 황산이온(SO_4^{2-})을 흡수하면서 완충작용을 한 영향이 커

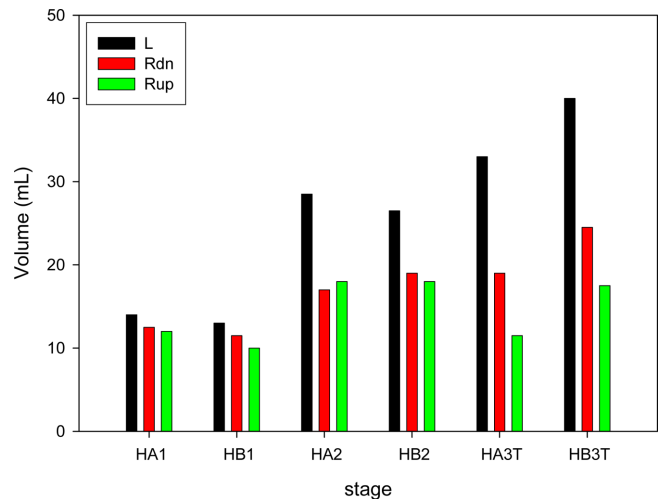


Fig. 11. Volume of discharged wastewater from biofilter (L and R reactors)-drains according to operating stages of the integrated waste-air treating system.

서 윗단($\text{R}_{\text{dn}}1\text{T}$) 및 아랫단($\text{R}_{\text{dn}}2\text{T}$)의 pH 값이 각각 6.12 및 5.27을 보였다.

4-4-2. 바이오필터 배출수 유량

통합처리시스템인 HA1, HB1, HA2, HB2, HA3T 및 HB3T의 운전에서 각각의 운전 stage 동안 바이오필터 L, R_{dn} , R_{up} 반응기에서의 배출수 유량은 Fig. 11과 같다. 바이오필터 L 반응기에는 R 반응기 각각의 2배의 buffer 용액을 공급하였으나, Fig. 12와 같이 HA1 및 HB1 stage에서는 L 반응기와 R 반응기 각각의 배출수 부피가 거의 비슷하였다. 이것은 통합처리시스템의 운전 초기에 L 반응기가 R 반응기보다 공급된 buffer 용액에 대한 기화량이 큰 것에 기인한다고 사료되었다. 한편 바이오필터 R_{dn} 및 R_{up} 반응기의 비교에서는 R_{dn} 반응기와 R_{up} 반응기의 배출수 유량이 비슷하였으나, 폐가스 방향이 거꾸로 전환된 HA3T 및 HB3T stage에서는 R_{dn} 반응기의 배출수 유량이 R_{up} 반응기의 배출수 유량보다 더 커졌다.

4-4-3. 바이오필터 배출수 pH

통합처리시스템인 stage HA1, HB1, HA2, HB2, HA3T 및 HB3T의 운전에서 각각의 운전 stage 동안 바이오필터 L, R_{dn}, R_{up} 반응기에서의 배출수 pH는 Fig. 12와 같다. 배출수 pH는 stage 1~3(HA1 ⇒ HB1 ⇒ HA2)에서는 바이오필터 L 반응기의 pH가 R 반응기보다 높았고, R 반응기에서는 R_{dn} 반응기가 R_{up} 반응기보다 더 높은 pH를 보였다. 그러나 HB2 stage에서는 L 반응기가 산성화 되어서 R_{dn} 반응기의 pH보다 낮아지고, R_{up} 반응기의 pH는 산성 pH를 보이면서 가장 낮았다. HA3T stage에서 L 반응기는 pH 6.2 까지 산성화되고, R 반응기는 중반에 폐가스의 공급 방향이 전환되었음에도 불구하고 배출수 pH는 HB2 stage와 비슷하게 유지되었다. 그러나 HB3T stage에서 L 반응기는 HA3T stage와 비슷하게 pH가 유지되었으나, R 반응기의 경우는 폐가스의 공급 방향이 도치된 영향으로 R_{dn}T와 R_{up}T 반응기의 배출수 pH의 대소가 HA3T stage의 경우와 뒤바뀌었다.

4-4-4. 바이오필터 배출수의 음이온 분석결과

통합처리시스템의 운전 stage 별로 바이오필터 L 및 R 반응기의

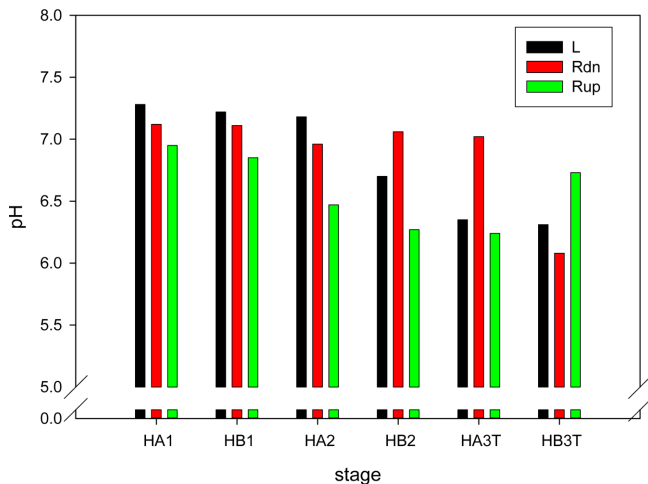


Fig. 12. pH of discharged wastewater from biofilter (L and R reactors)-drains according to operating stages of the integrated waste-air treating system.

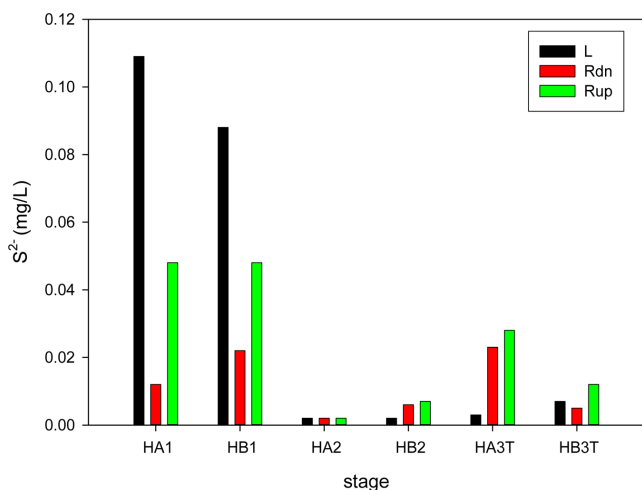


Fig. 13. S²⁻ concentration of discharged wastewater from biofilter (L and R reactors)-drains according to operating stages of the integrated waste-air treating system.

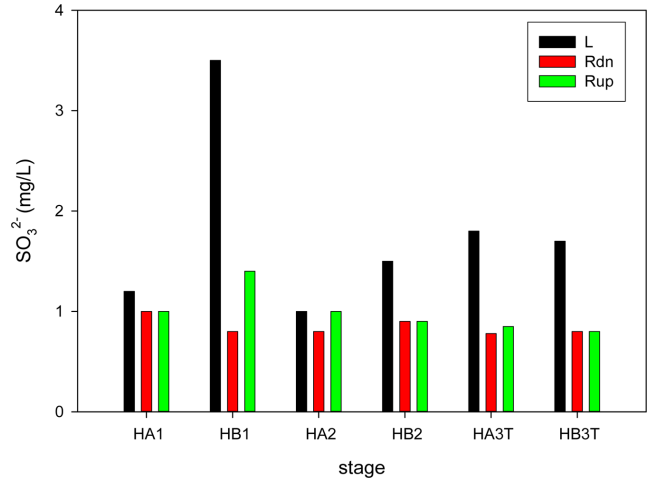


Fig. 14. SO₃²⁻ concentration of discharged wastewater from biofilter (L and R reactors)-drains according to operating stages of the integrated waste-air treating system.

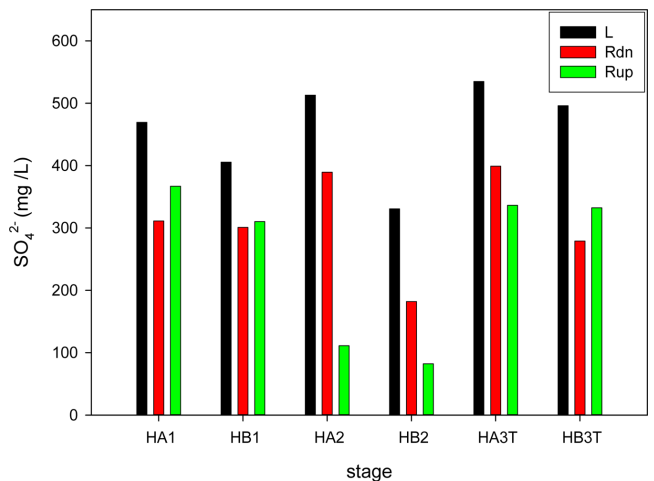


Fig. 15. SO₄²⁻ concentration of discharged wastewater from biofilter (L and R reactors)-drains according to operating stages of the integrated waste-air treating system.

배출수에 대한 S²⁻와 SO₃²⁻이온 농도는 각각 Figs. 13 및 14와 같다. 한편 운전 stage 별로 바이오필터 L 및 R 반응기의 배출수에 대한 SO₄²⁻이온 농도는 Fig. 15와 같다. 본 통합시스템 HB3T stage의 운전기간 동안 바이오필터 L 반응기에서 바이오필터에서 배출된 배출수의 유량은 Fig. 11과 같이 40 mL이며 배출수 내의 S²⁻, SO₃²⁻ 및 SO₄²⁻의 농도는 각각 0.007, 1.74 및 494.5 mg/L이었다. 바이오필터 L 반응기에서 top-down으로 거의 100% 처리된 폐가스가 바이오필터 출구(exit)에서 배출되기 전에 배출수 표면과 접촉하여 stripping하기 때문에 배출수에 용존하는 H₂S(aq) 농도는 무시하였다. 따라서 바이오필터 L 반응기에서 배출된 배출수의 분석된 황이온 S²⁻, SO₃²⁻ 및 SO₄²⁻의 S량은 각각 0.0003, 0.0112 및 6.5933 mg인데, 주로 SO₄²⁻의 S로서 배출수의 총 S 양은 약 6.6 mg이었다.

한편, 통합시스템 HB3T stage의 운전기간 동안 L 반응기와 두 개의 R 반응기로 각각 인입되고 100% 처리된 황화수소의 총량은, Fig. 7와 같은 동 stage 동안에 광촉매반응기와 바이오필터에 의한 황화수소의 제거 거동에서 황화수소의 농도와 유량(1.5 L/min)을 곱한 값에 시간을 적분하여 구할 수 있다. 따라서 바이오필터 L 반

응기와 두 개의 R 반응기로 각각 인입되고 100% 처리된 황화수소의 총 S 양은 각각 약 497.7 mg이었고, 바이오필터 내부에서 유리황, S^2 , SO_3^{2-} 및 SO_4^{2-} 으로 산화 또는 이산화되었다. 또한, 영양액(또는 buffer용액)으로서 10 ml/day(L반응기) 및 각 5 ml/day(각 R 반응기)의 유량으로 30 일 동안 L 반응기와 두 개의 R 반응기로 공급된 sodium thiosulfate hydrates ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)의 총 S 양은 각각 309.7 mg이었다. 미생물에 의한 sodium thiosulfate의 산화에서는 1단계에서 sodium tetrathionate ($Na_2S_4O_6$)와 NaOH가 생성되며 2단계에서 sodium trithionate ($Na_2S_3O_6$), sodium pentathionate ($Na_2S_5O_6$), SO_4^{2-} 및 유리황이 생성되는 것으로 보고되었다. Sodium thiosulfate는 산성 조건에서 이산화황과 유리황이 생성되는 것으로 알려져 있다[40]. 영양액(또는 buffer용액)에서 바이오필터 L 반응기에 공급된 sodium thiosulfate hydrates ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)과 바이오필터 L 반응기로 폐가스로서 인입되어 처리된 황화수소의 총 S 양은 각각 309.7 및 497.7 mg이고, 바이오필터에서 배출된 배출수의 분석된 황 이온(S^{2-} , SO_3^{2-} 및 SO_4^{2-})의 총 S 양인 약 6.6 mg은 상대적으로 매우 적었다. 또한 HB3T stage에서 바이오필터 L 반응기 내부의 pH는 Figs. 10과 12와 같이 각각 대부분 6 이하 및 6.3의 산성을 보였으므로 바이오필터 내부로 운전 중에 공급된 영양액에 포함된 sodium thiosulfate hydrates ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)는 thiosulfate으로 존재하거나 이산화황 또는 유리황으로 전환되었다고 판단되었다. 따라서 바이오필터에서 배출된 배출수의 분석된 황 이온(S^{2-} , SO_3^{2-} 및 SO_4^{2-})의 총 S 양인 약 6.6 mg은, 폐가스로서 바이오필터로 인입되어 처리된 황화수소의 황 성분에서 유래되었다고 분석되었다. 그러므로 HB3T stage에서 바이오필터 내부의 S^{2-} , SO_3^{2-} 및 SO_4^{2-} 의 황 이온 양이 일정량으로 유지되고, 폐가스에 함유된 황화수소를 처리하는 바이오필터에서 미생물 산화에 의하여 새로 생성된 황 이온이 배출수에 의하여 흡수되어 배출된다고 가정했을 때에, 처리된 황화수소의 황 성분의 98.7%인 491.1 mg이 유리황으로 전환되었다. 따라서 바이오필터에서 처리된 황화수소의 유리황으로 전환율이 약 98.7%이었다. 폐가스로서 바이오필터에서 처리된 나머지 약 1.3%의 황화수소의 황 성분은 거의 모두 SO_4^{2-} 로 전환되었다. 이와 같이 HB3T stage에서 바이오필터 L 반응기로 인입되어 처리된 황화수소의 총 S 양의 대부분이 유리황으로 전환되는 것은, 황화수소만을 처리하는 바이오필터의 운전에 의해서 7일 동안 처리된 황화수소의 총 S 양의 72%가 유리황으로 전환된 Chung 등[41]의 연구결과와 유사하였다. 한편, 본 연구에서, 바이오필터에서 처리된 황화수소의 총 S 양의 대부분이 유리황으로 전환되는 것은, 자유산소가 충분하지 않은 조건에서 발생하는 현상으로서, 공급되는 폐가스에 함유된 에탄올과 황화수소를 전 공정인 광촉매반응기 공정에서 처리하기 위하여 폐가스의 자유 산소를 소모하고 또한 바이오필터에서 잔류 유기물의 완전분해(mineralization)를 위하여 폐가스의 잔류 자유 산소를 소모하기 때문이었다. 따라서 바이오필터에 공급된 폐가스에 동시 함유된 황화수소의 산화를 위한 폐가스 내의 자유 산소가 충분하지 않은 조건이 통합시스템의 운전 기간 동안에 생성 및 유지되었다고 분석되었다.

5. 결 론

통합처리시스템의 stage HA1, HA3 및 HA3T의 광촉매공정에서 각각 55, 50, 45%의 에탄올 제거효율과 각각 70, 60 및 37%의 황

화수소 제거효율을 보였다. 황화수소의 제거효율에서, 광촉매의 사용 횟수가 세 번째에서 직전 사용 횟수보다 감소폭은 약 2%로써 사용 횟수가 두 번째인 경우의 약 5%보다 더 적어졌다고 보고한 Lee와 Lim[8]의 경우보다, 본 연구에서는 광촉매의 비가역적 비활성화에 따른 황화수소 제거효율의 감소폭이 훨씬 더 크고, 본 연구에서는 Lee와 Lim[8]의 경우와 반대로 광촉매 사용 횟수가 두 번째와 세 번째로 증가하면서 황화수소 제거효율 감소폭이 직전 사용 횟수보다 각각 10% 및 23%로 오히려 훨씬 더 커졌다. 그중에서 HA3T stage부터 통합처리시스템으로 공급되는 폐가스의 황화수소 농도가 10 ppmv에서 20 ppmv로 급증함에 따른 황화수소 부하량의 증가로 인하여 특히 황화수소 제거효율의 급격한 감소를 관찰하였다. 본 연구에서의 약 200 ppmv의 에탄올보다 약 50%만큼 더 적은 농도인 약 100 ppmv의 에탄올과 10 ppmv의 황화수소를 동시 함유한 폐가스를 처리한 광촉매 공정에서 각각 60, 55 및 54%의 에탄올 제거효율을 보고한 Lee와 Lim[8]의 경우보다, 본 연구의 HA1 및 HA2 stage에서 각각 5% 정도 더 낮은 에탄올 제거효율을 보였고, 특히 폐가스(feed)의 황화수소 농도가 10 ppmv에서 20 ppmv로 급증하는 stage HA3T에서는 9%만큼 더 낮은 에탄올 제거효율을 보였다. 통합시스템의 HA1, HB1, HA2 및 HB2 stage와 HA3T stage 초반에는 개선된 바이오필터(R reactor)에서는 $R_{dn1} > R_{up1} > R_{dn2} > R_{up2}$ 의 순서로 에탄올의 파도가 발생하였으므로 에탄올 처리효율의 크기는 $R_{up2} > R_{dn2} > R_{up1} > R_{dn1}$ 의 순서이었다. 한편 통합시스템 HA3T stage 후반과 HB3T stage의 개선된 바이오필터(R reactor)에서는 $R_{up2} > R_{dn2} > R_{up1} > R_{dn1}$ 의 순서로 파도가 발생하였으므로, 에탄올 처리효율의 크기 순서는 $R_{dn1} > R_{up1} > R_{dn2} > R_{up2}$ 로서, 통합시스템 HA1, HB1, HA2 및 HB2 stage와 HA3T stage 초반의 순서와 거꾸로 바뀌었다. 한편 개선된 바이오필터(R reactor)에서 황화수소의 경우는 파도 정도가 에탄올의 경우만큼 두드러지지 않는으나 비슷한 추세가 관찰되었다. HB3T stage에서 바이오필터 내부의 황 이온 양이 일정량을 유지한다고 가정했을 때에, HB3T stage에서 바이오필터로 인입되어 처리된 황화수소의 황 성분의 98.7%인 491.1 mg이 유리황으로 전환되어서, 바이오필터에서 처리된 황화수소의 유리황으로 전환율이 약 98.7%이었다. 바이오필터에서 처리된 나머지 약 1.3%의 황화수소의 황 성분은 거의 모두 SO_4^{2-} 로 전환되었다.

References

1. Fazlzadeh Davil, M., Rostami, R., Zarei, A., Feizizadeh, M., Mahdavi, M., Mohammadi, A. A. and Eskandari, D., "A Survey of 24 hour Variations of BTEX Concentration in the Ambient Air of Tehran," *J. Babol Univ. Med. Sci.*, **14**, 50-55(2012).
2. Yunesian, M., Rostami, R., Zarei, A., Fazlzadeh, M. and Janjani, H., "Exposure to High Levels of PM2.5 and PM10 in the Metropolis of Tehran and the Associated Health Risks During 2016-2017," *Microchem. J.*, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104174> (2019).
3. Fulazzaky, M. A., Talaiekhosani, A., Ponraj, M., Abd Majid, M., Hadibarata, T. and Goli, A., "Biofiltration Process as an Ideal Approach to Remove Pollutants from Polluted Air," *Desalination Water Treat.*, **52**, 3600-3615(2014).
4. Chen, Z., Peng, Y., Chen, J., Wang, C., Yin, H., Wang, H., You,

- C. and Li, J., "Performance and Mechanism of Photocatalytic Toluene Degradation and Catalyst Regeneration by Thermal/UV Treatment," *Environ. Sci. Technol.*, **54**(22), 14465-14473(2020).
5. Jeon, J.-W., Lee, D.-H., Won, Y. S. and Lee, M.-G., "Characteristics of Photocatalytic Decomposition of Individual and Binary Mixture Vapors of Some VOCs by a Cylindrical UV Reactor with Helically Installed TiO₂-coated Perforated Planes," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **35**(3), 744-749(2018).
6. Khodadadian, F., de Boer, M. W., Poursaeidesfahania, A., van Ommen, J. R., Stankiewicz, A. I. and Lakerveld, R., "Design, Characterization and Model Validation of a LED-based Photocatalytic Reactor for Gas Phase Applications," *Chemical Engineering Journal*, **333**, 456-466(2018).
7. Lim, K.-H. and Lee, E. J., "Visible Ray Utilizing Devices to Treat Waste-air," Korean Patent No. 10-1275428(2013).
8. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Performance of Waste-air Treating System Composed of Two Alternately-operating UV/photocatalytic Reactors and Evaluation of Its Characteristics," *Korean Chem. Eng. Research*, **59**(4), 574-583(2021).
9. Lee, E. J., Jung, C. H. and Lim, K.-H., "Characterization of Repeated Deactivation and Subsequent Re-activation of Photocatalyst Used in Two Alternately-operating UV/photocatalytic Reactors of Waste-air Treating System," *Korean Chem. Eng. Research*, **59**(4), 584-595(2021).
10. Chen, Z., Peng, Y., Chen, J., Wang, C., Yin, H., Wang, H., You, C. and Li, J., "Performance and Mechanism of Photocatalytic Toluene Degradation and Catalyst Regeneration by Thermal/UV Treatment," *Environ. Sci. Technol.*, **54**(22), 14465-14473(2020).
11. Ghasemi, R., Golbabaei, F., Rezaei, S., Pourmand, M. R., Nabizadeh, R., Jafari, M. J. and Massorian, E., "A comparison of Biofiltration Performance Based on Bacteria and Fungi for Treating Toluene Vapors from Airflow," *AMB Epr.*, **10**(8), <https://doi.org/10.1186/s13568-019-0941-z>(2020).
12. Shareefdeen, Z., "Hydrogen Sulfide (H₂S) Removal Using Schist Packings in Industrial Biofilter Applications," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **32**(1), 15-19(2015).
13. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "A Dynamic Adsorption Model for the Gas-phase Biofilters Treating Ethanol: Prediction and Validation," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **29**(10), 1373-1381(2012).
14. Alfonsin, C., Hernandez, J., Omil, F., Prado, O. J., Gabriel, D., Feijoo, G. and Moreira, M. T., "Environmental Assessment of Different Biofilters for the Treatment of Gaseous Streams," *J. Environ. Manag.*, **129**, 463-470(2013).
15. Kennes, C., Rene, E. R. and Veiga, M. C., "Bioprocesses for Air Pollution Control," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **84**, 1419-1436(2009).
16. Yang, C. P., Suidan, M. T., Zu, X. Q. and Kim, B. J., "Biomass Accumulation Patterns for Removing Volatile Organic Compounds in Rotating Drum Biofilters," *Water Sci. Tech.*, **48**, 89-96(2003).
17. Moe, W. M. and Irvine, R. L., "Polyurethane Sponge Medium for Biofiltration, II: Operation and Performance," *J. Environ. Eng.*, **126**, 826-832(2000).
18. Kenes, C. and Veiga, M. C., "Inert Filter Media for the Biofiltration of Waste Gas-characteristics and Biomass Control," *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **1**, 201-214(2002).
19. Yang, C. P., Suidan, M. T., Zu, X. Q. and Kim, B. J., "Comparison of Single-layer and Multi-layer Rotating Drum Biofilters for VOC Removal," *Environ. Prog.*, **22**, 87-94(2003).
20. Dorado, A. D., Baeza, J. A., Lafuente, J., Gabriel, D. and Gamisans, X., "Biomass Accumulation in Biofilter Treating Toluene at High Loads-Part 1: Experimental Performance from Inoculation to Clogging," *Chem. Eng. J.*, **209**, 661-669(2012).
21. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Biofilter Treatment of Waste Air Containing Malodor and VOC: 1. Pressure Drop and Microbe-population Distribution of Biofilter with Improved Design," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 127-135(2013).
22. Lim, K.-H. and Lee, E. J., "Novel Process System Composed of UV(or VIS-)/photo-catalytic Reactor Washable During its Operation and Robust Biofilter System to Treat Waste Air Containing Malodorous and Volatile Organic Compounds," Korean Patent No. 10-0942147(2010).
23. Wright, W. F., "Transient Response of Vapor Phase Biofilters," *Chem. Eng. J.*, **113**, 161-173(2005).
24. Znad, H. T., Katoh, K. and Kawase, Y., "High Loading Toluene Treatment in a Compost Based Biofilter Using Up-flow and Downflow Swing Operation," *J. Hazard. Mater.*, **141**, 745-752(2007).
25. 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 Journal of Chemical Engineering*, **22**(1), 70-79(2005).
26. Mohseni, M. and Prieto, L., "Biofiltration of Hydrophobic VOCs Pretreated with UV Photolysis and Photocatalysis," *IJETM*, **9**, 47(2008).
27. Wei, Z., Sun, J., Xie, Z., Liang, M. and Chen, S., "Removal of Gaseous Toluene by the Combination of Photocatalytic Oxidation Under Complex Light Irradiation of UV and Visible Light and Biological Process," *J. Hazard. Mater.*, **177**, 814-821(2010).
28. Hinojosa-Reyes, M., Rodríguez-González, V. and Arriaga, S., "Enhancing Ethylbenzene Vapors Degradation in a Hybrid System Based on Photocatalytic Oxidation UV/TiO₂-In and a Biofiltration Process," *J. Hazard. Mater.*, **209-210**, 365-371(2012).
29. Palau, J., Penya-Roja, J. M., Gabaldón, C., Álvarez-Hornos, F. J. and Martínez-Soria, V., "Effect of Pre-treatments Based on UV Photocatalysis and Photo-oxidation on Toluene Biofiltration Performance," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **87**, 65-72(2012).
30. Saucedo-Lucero, J. O. and Arriaga, S., "Photocatalytic Oxidation Process Used as a Pretreatment to Improve Hexane vapors Biofiltration," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **90**, 907-914(2015).
31. Zeng, P., Li, J., Liao, D., Tu, X., Xu, M. and Sun, G., "Performance of a Combined System of Biotrickling Filter and Photocatalytic Reactor in Treating Waste Gases from a Paint-manufacturing Plant," *Environ. Technol.*, **37**, 237-244(2016).
32. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Treatment of Malodorous Waste Air Containing Ammonia Using Hybrid System Composed of Photocatalytic Reactor and Biofilter," *Korean Chem. Eng. Research*, **51**(2), 272-278(2013).
33. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Transient Behavior of Hybrid System Composed of a Photo-catalytic Reactor and a Biofilter to Treat Waste-air Containing High Concentrated-hydrogen Sulfide with High Loading," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **46**(9), 636-647(2013).

34. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Semi-pilot Scaled Hybrid Process Treatment of Malodorous Waste Air: Performance of Hybrid System Composed of Biofilter Packed with Media Inoculated with *Thiobacillus* sp. IW and Return-sludge and Photocatalytic Reactor," *Korean Chem. Eng. Research*, **52**(2), 191-198(2014).
35. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Treatment of Malodorous Waste Air Using Hybrid System," *Korean Chem. Eng. Research*, **48**(3), 382-390(2010).
36. 4500-S²⁻ D. Methylene Blue Method, In "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF).
37. 4500-SO₃²⁻ B. Iodometric Method, In "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF).
38. Andronic, L. and Enesca, A., "Black TiO₂ Synthesis by Chemical Reduction Methods for Photocatalysis Applications," *Front. Chem.*, **8**, 565489(2020).
39. Lee, K., Mazare, A. and Schmuki, P., "One-dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes," *Chem. Rev.*, **114**, 9385-9454 (2014).
40. Holleman, A. F., Wiberg, E. and Wiberg, N., *Inorganic Chemistry*, Academic Press, San Diego, ISBN 9780123526519 (2001).
41. Chung, Y.-C., Huang, C. and Tseng, C.-P., "Operation Optimization of *Thiobacillus thiooxidans* CH11 Biofilter for Hydrogen Sulfide Removal," *Journal of Biotechnology*, **52**, 31-38(1996).

Authors

Eun Ju Lee: Invited Lecturer/Post-Doctoral Researcher, Department of Chemical Engineering, Daegu University, Kyungsan, 38453, Korea; Principal Investigator, Research Institute for Industrial and Environmental Waste Air Treatment, Kyungsan, 38453, Korea; Director, Eco Valley Global, Youngchon, 38911, Korea; blue7432@gmail.com

Kwang-Hee Lim: Professor, Department of Chemical Engineering, Daegu University, Kyungsan, 38453, Korea; Director, Research Institute for Industrial and Environmental Waste Air Treatment, Kyungsan, 38453, Korea; President, Eco Valley Global, Youngchon, 38911, Korea; khlim@daegu.ac.kr