

碩士學位論文

바이오필터를 이용한 기상 Styrene의
제거 특성



濟州大學校 大學院

食品工學科

李澤寬

2005 年 6 月

바이오필터를 이용한 기상 Styrene의 제거 특성

指導教授 任 尙 彬

李 澤 寬

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함



2005 年 6 月

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

李 澤 寬의 工學碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 河 璉 桓 印

委 員 甘 相 奎 印

委 員 任 尙 彬 印

濟州大學校 大學院

2005 年 6 月

Removal Characteristics of Styrene Vapor in the Biofilter

Taek-Kwan Lee

(Supervised by professor Sang-Bin Lim)

A thesis submitted in partial fulfillment of the
requirement for the degree of Master of Engineering



This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Jin-Hwan Ha, Prof. of Food science and engineering

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Sang-Bin Lim, Prof. of Food science and engineering

June, 2005

Department of Food Science and Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

| | |
|---|----|
| I. 서론 | 1 |
| II. 이론적 배경 | 5 |
| 1. 악취 및 휘발성 유기화합물(VOCs)의 특성, 배출원 및 독성 | 5 |
| 2. 악취 및 휘발성 유기화합물(VOCs)의 제거 방법 | 9 |
| 1) 물리·화학적 제거 방법 | 9 |
| 2) 생물학적 제거 방법 | 11 |
| 3. 바이오필터 | 13 |
| 1) 바이오필터의 역사와 기술 개발 과정 | 13 |
| 2) 바이오필터를 이용한 생물학적 제거의 원리 | 13 |
| 3) 바이오필터에 이용되는 미생물 | 16 |
| 4) 바이오필터에 이용되는 담체 | 18 |
| 5) 바이오필터의 설계 및 운전인자 | 20 |
| III. 재료 및 방법 | 23 |
| 1. 실험장치 | 23 |
| 2. 충전담체 및 미생물 | 25 |
| 3. 시료의 분석 | 28 |

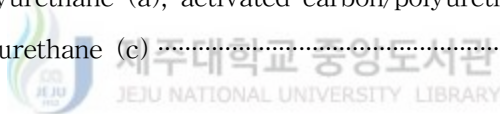
| | |
|---------------------------------|----|
| IV. 결과 및 고찰 | 29 |
| 1. 바이오필터의 예비 운전 | 29 |
| 2. 스틸렌의 유입농도 변화에 따른 제거 특성 | 33 |
| 3. EBCT 변화에 따른 스틸렌의 제거 특성 | 39 |
| 4. 최대 제거 용량 | 43 |
| 5. pH 및 압력손실 | 46 |
| V. 결론 | 49 |
| VI. 참고문헌 | 51 |



List of Figures

| | |
|---|----|
| Fig. 1. Internal mechanisms of a biofilter | 15 |
| Fig. 2. Schematic diagram of biofilter system used in this study | 24 |
| Fig. 3. SEM Photographs of surface of activated carbon/polyurethane composite media (a) and microorganisms attached on composite media (b) | 27 |
| Fig. 4. Change in outlet styrene concentration with the operation time under the conditions of moisture supplied (\square) and not supplied (\circ) in the biofilter packed with composite media of scoria/polyurethane (a), activated carbon/polyurethane (b) and loess/polyurethane (c) which are inoculated with microorganism (inlet styrene conc.: 50 ppm) | 31 |
| Fig. 5. Inlet and outlet styrene concentration profiles at different EBCT (empty bed contact time) during the operation of the biofilter packed with composite media of scoria/polyurethane (a), activated carbon/polyurethane (b) and loess/polyurethane (c) | 34 |
| Fig. 6. Removal efficiency of styrene with its inlet concentration at different EBCT during the operation of the biofilter packed with composite media of scoria/polyurethane (a), activated carbon/polyurethane (b) and loess/polyurethane (c) | 35 |
| Fig. 7. Ratio of inlet (C_0) and outlet (C) styrene concentrations at different bed length with its inlet concentration during the operation of the biofilter packed with composite media of scoria/polyurethane (a), activated carbon/polyurethane (b) and loess/polyurethane (c) (EBCT: 200 sec) | 38 |
| Fig. 8. Inlet and outlet styrene concentration profiles with different EBCT during the operation of the biofilter packed with | |

| | |
|--|----|
| composite media of scoria/polyurethane (a), activated carbon/ polyurethane (b) and loess/polyurethane (c) (inlet styrene conc.: 150 ppm) | 40 |
| Fig. 9. Removal efficiency of styrene with different EBCT during the operation of the biofilter packed with composite media of scoria/polyurethane (a), activated carbon/polyurethane (b) and loess/polyurethane (c) (inlet styrene conc.: 150 ppm) | 41 |
| Fig. 10. Relationship between inlet loading and elimination capacity with different EBCT in the biofilter packed with composite media of scoria/polyurethane (a), activated carbon/ polyurethane (b) and loess/polyurethane (c) | 44 |
| Fig. 11. Variation of head loss, pH and temperature during the operation of the biofilter packed with composite media of scoria/polyurethane (a), activated carbon/polyurethane (b) and loess/polyurethane (c) | 47 |



List of Tables

| | |
|---|----|
| Table 1. Physicochemical characteristics of main odor compounds | 6 |
| Table 2. Characteristics and source of main odorus materials | 8 |
| Table 3. Application of bacteria species | 17 |
| Table 4. Comparison of biofilter media(1) | 19 |
| Table 5. Comparison of biofilter media(2) | 19 |
| Table 6. Physical characteristics of composite media | 26 |
| Table 7. Composition of the nutrient solution | 26 |
| Table 8. Analytical condition of gas-chromatography | 28 |



Summary

Performance characteristics of laboratory-scale biofilters were investigated for the removal of a volatile organic carbon, styrene, which is one of malodorous substances regulated by the Korean Air Environment Conservation Law. Scoria, activated carbon and loess were mixed with a polyurethane, and were inoculated with a recycled sludge from Seogwipo Dongbu Sewage Treatment Plant, Jeju, Korea. The effects of inlet concentration and empty bed contact time(EBCT) on the efficiency of styrene removal were determined. In addition, pH and pressure drop affecting microbial activity and styrene removal during the biofilter operation were evaluated.

1. The microbial adaptation period was 3-4 days for the change of inlet styrene concentration and EBCT. At 200 sec of EBCT, the removal efficiencies of styrene were 100% for every biofilters with 200 ppm of inlet concentration, while 94%, 78% and 92% with 400 ppm of inlet concentration for the biofilters packed with scoria, activated carbon and loess, respectively.
2. EBCT decrease from 300 to 75 sec with 150 ppm of inlet concentration showed that the removal efficiencies of styrene were 85%, 81% and 74% for the biofilters packed with scoria, activated carbon and loess, respectively.
3. Maximum capacities of styrene removal for the biofilters packed with coria, activated carbon and loess were 30 g/m³/hr, 30 g/m³/hr and 29 g/m³/hr, respectively.
4. During continuous operation of 74 days, pH of the drain changed slightly,

and the pressure drop through the biofilter columns was 42.5 mmH₂O, 70 mmH₂O and 40 mmH₂O for the biofilters packed with scoria, activated carbon and loess, respectively. The pressure drop had no effect on styrene removal, and the clogging of composite media with the pressure drop did not occur.

From the above results, it turned out that three composite media, such as scoria, activated carbon and loess, used in this study were efficient as a packing media of the biofilter for styrene removal.



I. 서론

다양한 산업활동에 의해 유해 대기오염물질이 방출되고 있으며, 이들 대부분이 휘발성 유기화합물(VOCs, volatile organic compounds)이다(Lee, 1991). 대기중으로 배출된 VOCs는 태양광선에 의해 질소산화물과 광화학적 산화반응을 일으켜 지표면의 오존농도를 증가시켜 스모그현상을 일으키며, 대기 중에서 이동성이 강하고, 냄새를 유발할 뿐 아니라 마취성이 강하며(Kim과 Choi, 2002) 잠재적인 독성 및 발암성을 가지고 있어서 이들에 의한 환경오염 및 인간에 미치는 영향에 특별한 관심을 집중시키고 있는 실정이다(Makram 등, 1996).

스티렌(styrene)은 무색, 휘발성의 강한 냄새를 유발하는 방향족 화합물로, 폴리스티렌, 스티렌-부타디엔 고무와 같은 copolymer 등의 폴리머, 플라스틱, 레진 등으로(Farwell과 Hunt, 1988) 해마다 수백만톤씩 생산되어 세계에서 생산되는 50개의 가장 큰 부피의 산업화학물질 중에 포함되어 있다(Smith, 1990; Zilli 등, 1999). 이는 산업체의 폐수 및 폴리스티렌의 열분해 및 증발(Synder, 1984; Sorial 등, 1998) 등과 담배 연기(Jermini 등, 1976), 축산농가의 분뇨의 부숙(이 등, 2003, 2004) 등의 다양한 경로를 통해 환경 중으로 배출되어 대기(Holzer 등, 1977), 물(Water research Centre, 1981) 등에 검출되고 있으며, 또한 폴리스티렌 용기, 스티렌 관련 플라스틱제품으로 포장되거나 저장되어 있는 식품 등에서도 검출되고 있다(Withey, 1976). 그리고 스티렌은 환경 중에 cinnamic acid의 탈탄산화반응 등에 의해서도 자연적으로 생성되어 환경 중에 분포하고 있다(Warhurst와 Fewson, 1994). 이와 같이 환경 중에 다양하게 분포하고 있는 스티렌은 고농도 증기로 폭로시 눈, 코, 호흡기 계통을 자극하고 신경계, 간, 폐, 신장 등에 영향을 미치며(Warhurst 및 Fewson, 1994), 또한 염색체 이상(Linnainmaa 등, 1978), 자매염색분체 교환(Norppa와 Vainio, 1983) 등의 유전독성, 폐종양 등(Ponomarkov와 Tomatis, 1979)의 발암독성 및 배아독성 등(Ragule, 1974; Murray 등, 1978)의 생식독성을 일으키는 것으로 보고되고 있다. 이러한 이유로 스티렌은 US EPA에 의해 우선적인 환경독성물질로 인용되고 있으며(Zilli 등,

2001), 또한 스틸렌을 포함한 몇 종류의 VOCs는 낮은 농도에서도 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 유발하는 악취물질로 국내 대기환경보전법에 지정되어 있다.

스틸렌 등의 VOCs는 환경보건상 유해성으로 인하여 VOCs 감축과 제어를 대기질 관리의 주요정책수단으로 설정하는 국가가 증가하는 추세이다. 외국 사례를 보면 1999년 12월 1일 유럽 및 북미 35개 국가의 각료들이 스웨덴의 고텐부르크에 모여 VOCs를 비롯한 장거리 월경성 대기오염물질에 관한 의정서가 채택되어 2010년까지 VOCs 배출량을 1990년 기준으로 40% 줄이기로 하였고 향후에도 더욱 규제가 강화될 전망이다. 국내에서도 1995년 개정된 대기환경보전법에 ‘VOCs의 규제’ 규정을 신설, 이에 따른 시행령 및 시행규칙을 제정하여 1999년 1월 1일부터 주요 배출원별로 단계적으로 VOCs에 대한 관리 및 규제를 시행하고 있다(Ha와 Choi, 2000). 따라서 인간의 건강과 환경을 보전하기 위해 이들 VOCs 물질을 효과적이면서도 경제적으로 제거하기 위한 기술을 개발하는 것은 매우 중요하다.

VOCs의 처리 기술 중 흡착제에 의한 흡착, 소각처리방법, 오존처리, 산 및 알칼리를 이용한 약액세정법 등의 기존의 물리화학적 처리방법은 고가이고 정교한 장치 또는 연료가 필요하며, 처리효율이 낮고 또한 후처리가 필요한 2차오염물질이 발생하는 단점을 지니고 있어 최근에는 저비용으로 운전할 수 있으며 운전관리가 간단하고 유해한 VOCs를 CO₂와 H₂O와 같은 무해한 물질로 분해시키는 기술인 생물학적 처리기술의 일종인 바이오필터(biofilter)에 대한 관심이 집중되고 있어 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있는 실정이다(Sorial 등, 1998; Yoon과 Park, 2002; 이 등, 2003). 특히, 바이오필터는 농도는 낮으나 배출 유량이 많은 기상 오염물 처리에 매우 효과적인 처리기술로 보고되고 있다(Smet 등, 1998; Burgess, 2001; Zilli 등, 2001).

바이오필터의 기본개념은 반응기내에 충전된 담체의 여재층에 오염된 기상물질이 통과될 때 담체에 부착된 미생물의 왕성한 활동에 의해 이를 산화분해시키는 것으로(Leson과 Winer, 1991; Swanson과 Raymond, 1997), 일반적으로 사용하는 담체와 식종하는 미생물의 종류에 따라 그 제거특성이 달라진다(이 등,

2003). 충전 담체는 대상물질을 효과적으로 처리하기 위한 미생물의 서식환경과 높은 비표면적 유지 및 낮은 압력손실을 가져야 하며 교체를 최소화해야 하고, 충분한 공극을 가져 영양요소와 가스의 흐름이 원활해야하고 적절한 강도와 막힘 문제 등이 없어야 하며 가격도 저렴해야 한다(Sorial 등, 1998; Yoon과 Park, 2002; 이 등, 2003).

바이오필터 충전 담체로는 compost, peat, wood chip, wood bark, 토양 등의 천연 유기성 담체가 구입이 용이하고 저렴하며 자체적으로 미생물 성장에 필요한 영양물질 및 완충액을 공급할 수 있으므로 널리 사용되고 있으나(Leson과 Winer, 1991; Sorial 등, 1998; Yoon과 Park, 2002) 미생물에 의한 압력 손실이 증가하고 담체의 분해 또는 압착으로 인한 clogging이나 channeling 현상이 생겨 담체의 수명을 줄이는 등 문제점이 발견되었다(Ember, 1990; Yang과 Allen, 1994; Martin 등, 1998). 그러나 최근에는 이들 단일 담체를 bulking agents를 사용하여 혼합한 담체, 다공성 세라믹과 같은 무기성 담체, 또는 이들을 혼합한 담체를 사용하는 등 새로운 담체의 개발에 많은 연구가 수행되고 있다(Amirhor 등, 1995; Shinabe 등, 2000; Hirai 등, 2001).

활성탄은 그 자체로서도 흡착능이 우수하여 흡착제로 널리 사용되지만 폐수나 기상 유출물 중에 함유된 특정 물질을 제거하기 위한 생물학적 공정에서의 미생물 담체로도 널리 사용되고 있다(Malhautier 등, 1997, 1998). 활성탄을 바이오필터 담체로 사용시 오염물질의 큰 부하에서도 높은 제거율을 나타낼 뿐 아니라 바이오필터의 초기 미생물 순응동안의 낮은 제거율을 극복할 수 있는 장점을 가지고 있으나 일반적인 천연 담체에 비해 가격이 고가인 단점이 있다(Pirbazari 등, 1990; Utgikar 등, 1991; Victor와 Webster, 1995; Weber와 Hartmans, 1995). 제주도의 화산지역이라는 지역적 특성 때문에 널리 분포하고 있는 화산석(scoria)은 비표면적이 넓고, 충전 밀도가 낮으며, 높은 함수율을 가지고 있을 뿐만 아니라 적당한 강도를 지니고 있으며 가격도 저렴하다(조, 1999). 또한 실제로 이를 H₂S(Cho 등, 2000; Bin 등, 2001) 와 ethyl acetate와 2-butanol의 혼합가스 제거(강, 2003)에 적용한 결과 화산석이 바이오필터의 충전 담체로서 우수한 성능을 보였다고 한 결과 등으로 미루어 보아 기존 담체들에 비해 바이오필터 담

체로서 우수한 특성을 가지는 것으로 판단된다. 황토(loess)는 화산석과 마찬가지로 우수한 통기성과 습도조절능력을 가지고 있으며, 또한 탈취성능을 가지고 있어(김 등, 2000) 바이오필터 담체로서 활용될 수 있을 것으로 사료되나 이를 담체로 활용한 연구는 전무한 실정이다. 폴리우레탄(polyurethane)은 내구성과 내약품성, 기계적 강도(신율, 인장강도, 내마모성)가 좋고 높은 공극율과 높은 비표면적, 낮은 밀도 및 친수성을 갖고 있어(Ergas 등, 1992; Kim과 Lee, 1999) 바이오필터 담체로서 물리적 특성이 우수한 것으로 보고되고 있다(Moe와 Irvine, 2000).

현재 환경 중에 널리 분포하고 있어 환경보건적으로 크게 우려되고 있는 VOCs 물질로서 특히 최근에 민원이 급증하여 갈수록 규제가 강화되고 있고 국내 대기환경보전법 제3장 제30조의 악취물질에 포함되어 있는 기상 스틸렌을 대상으로 제거특성을 검토한 연구는 compost 담체(Ottengraf 등, 1986), peat 담체(Togna와 Folsom, 1992; Yoon과 Park, 2002), peat와 glass beads를 혼합한 복합담체(Zilli 등, 2001) 등을 바이오필터에 충전하여 기상 스틸렌의 제거에 대해 수행한 바 있으나 전세계적으로 이의 제거에 관한 연구는 매우 미미한 실정이고, 또한 미생물에 의한 압력손실의 증가 및 담체 수명이 문제점으로 대두되고 있는 cpmpost 및 peat 등의 천연 유기성 담체를 주로 사용하여 연구가 수행되었다.

따라서 본 연구에서는 새로운 형태의 담체, 즉, 바이오필터 담체로 널리 이용되고 있는 활성탄, 제주도에 널리 분포하고 있으며, 일부 바이오필터 연구에서 담체로서 우수한 성능을 나타내고 있는 화산석 및 국내에 널리 분포하고 있으며 담체로서 활용 가능성이 있는 황토에 각각 물리적 특성이 우수한 폴리우레탄을 접목하여 활성탄/폴리우레탄, 화산석/폴리우레탄 및 황토/폴리우레탄 복합담체를 개발하였고, 이들 각 복합담체를 바이오필터에 충전하여 기상 스틸렌의 제거 특성을 검토하였다. 운전인자로서 기상 스틸렌의 유입농도, 유입유량의 변화에 따른 각 복합 담체의 제거효율 및 제거 용량을 산정하였고, 운전 중 바이오필터 칼럼내의 압력손실과 pH 변화를 살펴 보았다.

II. 이론적 배경

1. 악취 및 휘발성 유기화합물(VOCs)의 특성, 배출원 및 특성

휘발성 유기화합물(VOCs)은 대기 중에서 질소화합물과 공존하며 햇빛의 작용으로 화학반응을 일으켜 화학 산화성 물질을 생성시켜 광화학 스모그를 발생시키는 물질로, 마취성이 강하고 잠재적인 독성 및 발암성을 가지고 있어서 이들에 의한 환경오염은 특별한 관심을 집중시키고 있는 실정이다(Makram 등, 1996). 이런 상황에서 미국의 Clean Air Act에서 190여종의 유해 VOCs 대상물질을 규제하는 개정법안이 통과된 후에 대기 중의 VOCs의 방류는 엄격한 규제 대상이 되었다(Leson과 Winer, 1991; Ruddy와 Carroll, 1993). 주요 VOCs의 물질로는 알코올류(propanol, 2-butanol 등), 탄화수소류(hexane 등), 방향족 화합물(BTEX, phenol, styrene 등), 유기산류(butyric acid, valeric acid 등), 케톤류(acetone, methyl ethyl ketone 등), 알데히드류(acetaldehyde 등) 등이 있다(강, 2003). 또한 styrene(스티렌) 등의 몇 종류의 VOCs는 낮은 농도에서도 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 유발하는 악취물질로 국내 대기환경보전법에 지정되어 있다.

악취는 소음과 함께 감각 오염물질로 주요한 민원의 대상이 되고 있는데, 악취를 일으키는 원인물질이 특정한 몇 가지 냄새나는 물질에 의한 것이 아니고, 대단히 다양한 물질을 포함하는 특징을 가지고 있다. 또한 악취를 일으키는 냄새물질이 사람에게 냄새로 느껴질 수 있는 최소농도를 최소감지농도(detection threshold)라고 하는데, ppb 미만의 매우 낮은 최소감지농도를 나타내는 것이 특징이다. 주요 악취물질의 물리·화학적 특성과 최소감지농도를 Table 1에 나타내었다.

스티렌(styrene)은 vinyl benzene, phenylethylene, ethenylbenzene, cinnamene으로도 불리어지고 있으며, 화학식은 C_8H_8 이고 분자량은 104.12, 끓는점은 145.3℃이며, 무색, 휘발성으로 도시가스와의 같은 강한 자극을 유발하는 화합물로 상업

적으로 ethylbenzene의 탈수소화반응 또는 cumene의 탈메틸화반응에 의해 생성된다(Fawell과 Hunt, 1988; Sorial 등, 1998).

Table 1. Physicochemical characteristics of main malodorous compounds

| Odor compounds | Chemical formula | Molecular weight | Specific density | Melting point (°C) | Boiling point (°C) | Threshold concentration (ppm) |
|-------------------------|---|------------------|------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|
| Hydrogen sulfide | H ₂ S | 34.08 | 1.189 | -82.9 | -59.6 | 0.0005 |
| Methanethiol | CH ₃ SH | 48.10 | 0.896 | -121 | 5.88 | 0.0001 |
| Dimethyl disulfide | (CH ₃) ₂ S | 62.13 | 0.846 | -83.2 | 37.3 | 0.00012 |
| Dimethyl disulfide | (CH ₂) ₂ S ₂ | 94.2 | 1.057 | - | 116 | 0.0002 |
| Ammonia | NH ₃ | 17.03 | 0.597 | -77.7 | -33.4 | 0.15 |
| Trimethylamine | (CH ₃) ₃ N | 59.11 | 0.662 | -124 | 3.5 | 0.00011 |
| Acete aldehyde | CH ₃ CHO | 44.05 | 0.783 | -123.5 | 20.2 | 0.0015 |
| Propion aldehyde | C ₂ H ₅ CHO | 58.08 | 0.807 | -81 | 49.5 | 0.0015 |
| n-Butylaldehyde | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO | 72.10 | 0.817 | -99 | 75.7 | 0.00029 |
| iso-Butylaldehyde | (CH ₃) _s CHO | 73.10 | 0.794 | -65.9 | 64.8 | 0.00055 |
| n-Butylaldehyde | C ₂ H ₅ CH ₂ CH _s CHO | 86.13 | 0.819 | -92 | 103.4 | 0.00071 |
| iso-Butylaldehyde | (CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO | 86.13 | 0.803 | -51 | 92.56 | 0.000069 |
| iso-Butynol | (CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH | 74.12 | 0.805 | -108 | 107 | 0.012 |
| Ethyl acetate | CH ₃ COOC ₂ H ₅ | 88.10 | 0.901 | -82.4 | 77.1 | 0.00025 |
| Methyl-iso butyl ketone | (CH ₂) ₂ CHCOCH ₂ | 100.16 | 0.796 | -84.7 | 115.9 | 0.17 |
| Toluene | C ₆ H ₅ CH ₃ | 92.13 | 0.866 | -95 | 110.8 | 0.92 |
| Styrene | C ₈ H ₈ | 104.14 | 0.903 | -31 | 145 | 0.033 |

(Mackay et al., 1995)

악취(VOCs) 물질의 주요 배출원은 하수처리장, 분뇨처리장, 쓰레기 적환장 및 매립지 등과 같은 오염물질 처리시설을 비롯하여, 석유화학, 제지, 합성수지 제조, 피혁 및 농수산물 가공공장 등 여러 산업시설 등을 들 수 있다(Table 2). 스틸렌은 주로 스틸렌 제조공장, 페인트 제조공장, 폴리스틸렌 제조공장, 선박제조산업, 폐기물 사업장 등에서 발생하는데, 전기전자공장, 제과공장, 식품공장, 양돈 농장, 음식물 쓰레기 등에서도 발생되고 있다. 특히 스틸렌, 폴리스틸렌 및 페인트 제조 공장에서는 높은 농도로 발생되어지고 있으며(Sollenberg 등, 1988), 음식물 퇴비화 시설에서도 트리메틸아민, 아세트알데히드 등과 같이 발생되어 악취를 유발하고 있다(유, 2002). 이러한 악취 및 VOCs 물질의 환경 중 발생에 관여하는 물리적인 인자로는 이들 물질의 휘발성, 증기압, 용해도, 수온, 기온, 습도 등을 들 수 있으며, 이들은 상호 상관관계를 가지고 있다(Mackay 등, 1995).

악취 및 VOCs의 발생은 대기질을 오염시키며 인간의 건강과 복지에 위협이 될 뿐 아니라, 가축이나 주위 환경에도 영향을 미치게 된다. 양돈장에서 발생하는 황화수소와 암모니아는 일정농도 이상에서 짧은 시간동안 피폭될 경우 사람과 가축 모두 가벼운 자극부터 사망까지 이르게 할 수 있는데, 암모니아의 농도가 100 ppm에 이르면 사람인 경우 호흡기에 염증이 생기고 눈을 자극하게 되며, 폐지에 있어서는 식욕감소와 신경과민 현상이 나타나게 된다(양, 1999). 산업공정에서 광범위하게 사용되어 환경 중에 배출되고 있는 주요 VOCs는 인체에 미치는 영향이 매우 큰데, 비뇨기 이상이나 장액의 분비에 이상이 생기거나(Franco 등, 1989), benzene과 isoprene은 매우 낮은 농도에 노출되어도 암을 유발하는 것으로 알려져 있다(Fishbein, 1985). 스틸렌은 고농도 증기로 폭로시 눈, 코, 호흡기 계통을 자극하고 신경계, 간, 폐, 신장 등에 영향을 미치며(Warhurst 및 Fewson, 1994), 또한 염색체 이상(Linnainmaa 등, 1978), 자매염색분체 교환(Norppa와 Vainio, 1983) 등의 유전독성, 폐종양 등(Ponomarkov와 Tomatis, 1979)의 발암독성 및 배아독성 등(Ragule, 1974; Murray 등, 1978)의 생식독성을 일으키는 것으로 보고되고 있다.

Table 2. Characteristics and source of main odorus materials

| 물질명 | 냄새의 특징 | 주요 발생원 사업장 |
|------------|---------------|---|
| 암모니아 | 오줌과 같은 냄새 | 축산 사업장, 계분 건조장, 복합비료 제조공장, 전분 제조공장, 화장장, 어장골 처리장, 털 처리장, 쓰레기 처리장, 분뇨 처리장, 하수 처리장 |
| 메틸메르captan | 썩은 양파 같은 냄새 | Craft pulp 제조공장, 화장장, 어장골 처리장, 쓰레기 처리장, 분뇨 처리장, 하수 처리장 |
| 황화수소 | 썩은 계란 같은 냄새 | 축산 사업장, Craft pulp 제조공장, 전분 제조 공장, 셀로판 제조공장, 비스코스레이온 제조공장, 클로로프렌 제조공장, 담배 제조공장, 복합비료 제조공장, 어육 처리장 |
| 황화메틸 | 썩은 양파 같은 냄새 | Craft pulp 제조공장, 화장장, 어장골 처리장, 쓰레기 처리장, 분뇨 처리장, 하수 처리장 |
| 이황화메틸 | 썩은 양파 같은 냄새 | Craft pulp 제조공장, 화장장, 어장골 처리장, 쓰레기 처리장, 분뇨 처리장, 하수 처리장 |
| 트리메틸아민 | 썩은 생선 냄새 | 축산 사업장, 복합비료 제조공장, 화장장, 어장골 처리장, 수산 식료품 제조공장 |
| 아세트알데히드 | 비린내나는 자극 냄새 | 아세트알데히드 제조공장, 아세트산 제조공장, 아세트산 비닐 제조공장, 클로로프렌 제조공장, 담배 제조공장, 복합비료 제조공장, 어육 처리장 |
| 스티렌 | 도시가스 같은 냄새 | 스티렌 제조공장, 폴리스티렌 제조공장, 폴리스티렌 가공공장, SBR 제조공장, FRP제품 제조공장, 화장합판 제조공장 |
| 프로피온산 | 신 냄새 같은 자극 냄새 | 지방산 제조공장, 염색공장, 축산 사업장, 화장장, 전분 제조공장 |
| 노르말부틸산 | 땀 냄새 | 축산 사업장, 화장장, 어육 처리장, 닭분 건조장, 축산 식료품 제조공장, 전분 제조공장, 분뇨 처리장, 폐기물 처리장 |
| 노르말발레르산 | 오래 신은 양말 냄새 | |
| 이소발레르산 | 오래 신은 양말 냄새 | |

(악취법령연구회, 1996)

2. 악취 및 휘발성 유기화합물(VOCs)의 제거방법

지금까지 연구된 악취 및 VOCs 제거기술은 크게 물리·화학적 방법과 생물학적 방법이 있다. 물리·화학적 방법은 주로 소각(Incineration), 흡착(Adsorption), 흡수(Absorption) 등의 방법이 주류를 이루고 있는데, 에너지 요구량이 높고 처리 비용이 많이 소요될 뿐만 아니라 시설의 부식이 심하고 2차 오염물질의 처리가 필요한 단점이 있으며, 유기용제 특히 벤젠 화합물 같은 경우에는 흡착율이 20% 미만에 그치고 있어 대체기술의 개발이 요구된다. 이러한 대체기술의 하나인 생물학적 방법은 대부분의 휘발성 유기화합물을 분해해서 무기물화 할 수 있는 효과적인 기술로, 운전비가 저렴하고 유지관리가 용이하며 2차 처리가 필요하지 않은 환경친화적인 장점을 가지고 있다(Sorial 등, 1998; 이, 1999; 이, 2000).

1) 물리·화학적 제거 방법

악취 및 VOCs를 처리하기 위하여 현재까지 상용화되었거나 개발중인 제거기술로는 연소, 흡착, 흡수, UV 산화법, masking, 등이 있다. 그러나 이러한 기술들은 배출원, 유량, 전처리 등의 공정조건과 제거하고자 하는 악취 및 VOCs의 성분이나 농도 등의 조건에 따라 각각 다르므로 악취 및 VOCs 배출원의 특성에 따라 처리기술이 선정되어야만 한다.

연소법은 산소를 공급하여 연료를 태움으로써 버너에 화염을 발생시켜 650~800℃ 범위의 비교적 고온에서 악취물질을 연소시켜 제거하는 방법으로 직접 연소법, 촉매 연소법등과 방법이 있다(Ha와 Choi, 2000). 이 방법은 배기가스의 양이 많고 오염가스가 비교적 적을 때에 많이 사용되는데, 특정한 오염가스에 상관없이 효과적이고, 연소장치 효율의 감소가 없으며, 폐기되는 열량을 회수할 수 있는 장점이 있다. 그러나 단점으로는 투자비와 조업비가 많이 들고, 가연성 물질에 C, H, O 이외의 원소가 있으면 2차적인 오염을 유발시킬 수 있다.

흡착법은 기체의 분자나 원자가 고체의 표면에 달라붙는 성질을 이용하여 오염된 기체를 흡착제가 들어있는 흡착탑을 통과시켜 악취나 VOCs를 제거하는 방법이다. 흡착제는 실리카겔, 알루미나, 제올라이트 등이 있고, VOCs 제거용으로

는 활성탄이 주로 사용되는데, 흡착제의 조합에 의해 다양한 악취가스에 적용이 가능하고, 탈취효과가 높기 때문에 1차 처리된 잔존취기의 제거방법으로서도 많이 적용되고 있다(박, 1993). 그러나 흡착제는 일정량 이상의 악취성분을 흡착하면 포화되며 탈취효율을 유지하기 위하여 적정시기에 교환하여야 하기 때문에 운영비가 많이 들고 매연이나 분진을 함유한 가스에 대하여서는 전처리가 필요한 단점이 있다.

흡수법은 악취 및 VOCs를 액체의 흡수액과 접촉시켜 악취가스가 액상에 잘 용해하거나 화학적으로 반응하는 성질을 이용하여 악취가스를 제거하는 방법으로 흡수액은 주로 물이 사용되고, 친수성이 아닌 악취 물질인 경우에는 유기용매 등과 같은 약품을 사용된다. 이 방법은 비교적 설치비가 저렴하고, mist 또는 dust도 동시에 처리가 가능할 뿐만 아니라 가스냉각효과가 있는 장점이 있는 반면 장치의 부식이 심하며, 폐수가 발생하여 이의 부가적인 처리가 필요하고 유입 악취가스가 다양한 경우 다른 처리방법과 조합처리해야 한다는 단점이 있다.

UV 산화법은 자외선 존재하에서 오존, 과산화물, O-라디칼과 같은 산화제를 이용하여 악취 및 VOCs를 이산화탄소와 물로 전환시키는 방법이다. 운전 관리비가 저렴하고 대용량의 악취가스제거에 고성능을 발휘하며 2차 폐기물도 없어서 비용면에서 효과적이다. 그러나 오존 단독으로는 적용 범위가 적어 후속처리로 흡수탑이나 흡착탑 등의 제거공정을 거치는 단점이 있다.

은폐법(masking)은 악취물질에 대해 마스킹 등의 작용을 하는 물질(소·탈취제)을 혼합함으로써 악취에 대한 감응을 없애는 방법으로 근본적인 탈취법은 아니다. 특수한 사용이나 다른 방법이 적용되지 않을 경우에 주로 사용되는데 간단하게 설치할 수 있고 비용이 저렴한 반면 사용범위가 한정적이고 완전 무취화가 어려운 단점이 있다.

기타 악취 및 VOCs의 제거기술로 저온응축법은 악취물질을 포함하는 폐가스의 온도를 낮춤으로써 악취물질을 응축시켜 제거하는 방법으로 제거효율은 그리 높지 않으나 고농도 악취물질을 제거하는데 유효하며, 막분리법은 선택적 투과막을 사용하여 악취 및 VOCs를 분리하는 공정인데, 저농도에서 고농도의 범위까지 적용범위가 넓고 시설규모, 투자비 및 운전비가 낮고 2차 오염의 문제가 없다. 그 외 코로나를 이용한 방법과 플라즈마를 이용하는 방법이 있다.

2) 생물학적 제거 방법

생물학적 제거 방법은 미생물을 사용하여 오염물을 이산화탄소, 물 그리고 유기체(biomass)로 전환시키는 방법으로 물리·화학적 방법에 비해 환경친화적이고 경제적인 대안법으로 부각되고 있다. 생물학적 방법은 일반적으로 기체-액체 처리법과 기체-고체 처리법으로 나누어지며, 포기조법, 스크러버법, 토양탈취법, 담체충전형 생물 제거 방법 등이 생물학적 방법으로 알려져 있다.

포기조법은 포기조에 악취가스를 송기하여 물 속에 용해시킨 후 포기조 내의 활성슬러지 미생물에 의해 분해시키는 방법으로(이, 1999), 이 방식은 저·중농도 악취를 처리하거나 또는 처리량을 경감시키기 위해 많이 사용되는데 장기간 운전시에는 pH가 떨어져 산성화되기 때문에 새로운 슬러지를 첨가해야 하고, 활성슬러지가 잔존하기 때문에 단독으로는 사용될 수 없고 활성탄 등 후속처리가 필요하며 압력손실이 크다는 단점이 있다.

스크러버법은 용질을 액상으로 전달하여 기-액 접촉을 향상시키기 위해 활성슬러지 순환탱크, 재폭기탱크, 잉여 슬러지를 제거하기 위한 침전조 및 필요시 질소나 인을 공급하기 위한 영양분 저장조로 구성되어 있다. 그러나 이 방법 역시 기-액접촉시간이 짧기 때문에 난용성 악취물질의 제거율이 낮으며, 악취성분의 변동에 대한 대응력이 늦다는 단점이 있다(박, 1993).

토양탈취법은 악취성분이 토양층을 통과하는 도중에 수분에 용해되거나 토양 표면에 흡착된 악취를 토양 미생물이 분해하는 것으로, 유지비와 운전비가 다른 방법에 비하여 적게 든다는 장점이 있다. 그러나 한냉지의 동결 방지 대책이 필요하며, 넓은 토지 면적을 요구하며, 강우시 토양의 미세입자구조의 막힘 현상에 의해 편류현상이 일어나기 쉬운 단점이 있다(Zhang, 1991).

담체충전형 생물탈취기술은 크게 bioscrubbers, trickling biofilter, 그리고 biofilter 세가지로 나눌 수 있는데(McNevin과 Barford, 2000), 이들 생물학적처리 기술의 원리는 크게 다르지 않아, 기본적으로 흡수/흡착 그리고 생물학적 산화의 과정을 거친다.

Bioscrubbers는 액상으로 유입되어지는 오염물질이 흡수되어서 액상반응기에서 생물학적으로 처리되어지게 되며, 이렇게 생물학적으로 처리되어진 폐수는 반응

기에서 다시 흡수 칼럼으로 재 순화하는 과정을 거치게 된다. Bioscrubber는 반응조건 조절이 쉽고, 반응부산물의 축적을 막을 수 있는 장점을 가지고 있는 반면, 시설 투자비 및 운전·유지비용이 높은 문제점이 있다(Kennes와 Thalasso, 1998).

Trickling biofilter에서의 악취 제거는 액상으로 존재하는 상태에서 생물막이 형성되어있는 담체층에 악취물질이 생물학적으로 통과하는 과정을 거치게 되는데, 이렇게 담체층을 통과하는 악취물질은 유동상층에 존재하는 미생물들에게 영양물질을 공급하는 작용을 하게 된다. Trickling biofilter에 사용되어지는 담체로는 세라믹, 활성탄, 복합담체들이 사용되어진다(Kennes and Thalasso, 1998). 성장속도가 낮은 미생물의 유지에는 좋은 장점을 가지고 있지만, 운전비용이 많이 들고 과도한 슬러지 제거가 필요한 단점을 가지고 있다.

Biofilter(바이오필터)는 크게 humidifier와 바이오필터 본체, 살수장치등으로 구성되고 경우에 따라 nutrient tank와 부속 pump를 필요로 한다. 바이오필터는 충전된 담체의 clogging 현상이나, 함수율과 pH 조절의 어려움이 있지만, 최근에는 새로운 담체등의 개발로 이러한 문제점을 해결하고 있으며, 앞서 설명한 bioscrubber와 trickling biofilter에 비해 낮은 운전비와 2차적인 오염물질이 없고 효과적으로 악취물질을 제거할 수 있어 환경적으로 건전한 처리방법으로 인정받고 있다.

3. 바이오필터

1) 바이오필터의 역사와 기술 개발 과정

생물학적 방법에 의한 악취가스 처리는 1923년 Batch에 의하여 하수처리장내 H₂S가스를 처리하기 위하여 고안되었으나 실제로 현장에 적용된 것은 1950년 후반 미국과 독일에서 시작되었다(Thompson 등, 1996).

1950년대 후반에 독일과 미국에서 사용된 바이오필터 기술은 유공관 위에 토양을 덮은 뒤 유공관으로 배가스를 주입시키는 시스템이었으며, 이후 1960~1970년대를 거치면서 유럽을 중심으로 바이오필터기술이 발전을 하게 되며, 미국의 Calson과 Leiser의 체계적인 연구로 하수처리장에서 몇 개의 토양을 충전물질로 이용한 바이오필터 연구를 통하여 흡착보다 생물학적 분해에 의해 오염물이 제거된다고 설명하고 있다(Leson과 Winer, 1991).

1970년대에 들어 공기오염에 대한 규제가 강화되자 공기분배에 연구의 초점을 맞추어 새로운 filter media 개발이 진행되었으며, 이때 사용된 재질은 bark, peat, wood chip 등이었다. 1980년대 이후에는 컴퓨터로 제어되는 밀폐형 바이오필터가 개발되었다. 또한 media개발의 진전이 있어 활성탄, 세라믹, carbon을 코팅한 폴리스틸렌과 같은 무기재질 바이오필터 담체가 개발되었다(Webster 등, 1997).

미국에서는 1990년대에 이르러 Clean Air Act의 규제로 인하여 더욱더 바이오필터의 연구가 활발히 진행되었으며, 일본에서도 1980년대 현장적용을 통해 1990년대 본격적인 실용화 단계에 들어섰다(Leson과 Winer, 1991; Thompson 등, 1996). 이러한 연구를 통해 이제 바이오필터는 경제성, 환경친화적인 기술이라는 장점으로 각광을 받고 있음은 물론 단순하게 악취제어를 위한 시스템을 벗어나 각종 산업공정에서 발생하는 악취 및 VOCs를 처리하기 위하여 이용하고 있는 실정이다.

2) 바이오필터를 이용한 생물학적 제거의 원리

생물탈취는 compost, peat, 세라믹 등과 같은 다공성의 매질표면에 형성된 생물막내의 미생물을 포함하는 생물학적 처리 시스템이다. 오염원에서 방출되는 배기가스가 바이오필터를 통과하게 되면, 흡수/흡착과 생물학적 산화의 두 가지 기본 제거기작이 동시에 일어나게 된다. 즉 기상 오염물질은 필터층 표면에 형성된 액상에 흡수 또는 흡착되며 충분한 체류시간을 거치면서 필터층에 부착성장하고 있는 미생물에 의해 산화 분해된다(Ha와 Choi, 2000).

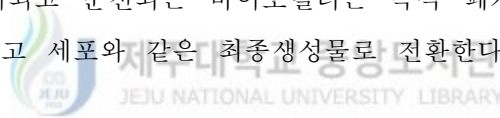
기본 원리는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 생물막(biofilm) 공정과 유사하며 기본적으로 3단계 과정을 포함한다.

1단계는 가스상의 오염물질이 공기와 함께 filter bed를 통과하면서 담체 표면에 형성된 액상의 biofilm에 도달하여 수층에 용해된다.

2단계는 수층에 용해된 오염물질은 생물막을 통해 미생물에게로 확산된다.

3단계는 미생물들이 biofilm 내로 흡수된 오염물질을 탄소원으로 이용하여 에너지를 얻거나 효소반응으로 상호대사 된다.

효과적으로 설계되고 운전되는 바이오필터는 목적 폐가스 화학물질을 CO₂, H₂O, 무기염 그리고 세포와 같은 최종생성물로 전환한다(Warren과 Raymond, 1997).



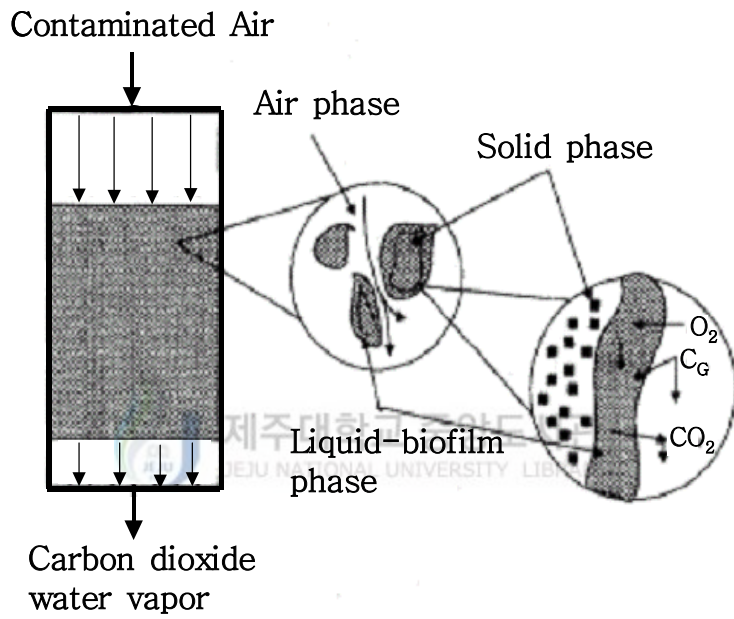


Fig. 1. Internal mechanisms of a biofilter (Webster and Devinny, 1998).

3) 바이오필터에 이용되는 미생물

담체에 분포하는 미생물의 종류와 생존 여부는 바이오필터의 중요한 인자이다. 미생물의 증식과 활성은 충전 담체, 수분, 산소, 무기영양물질, 에너지원, pH 및 온도와 같은 물리·화학적인 특성에 의존하는데(Hartmans, 1994), biofilter 내에 서식하는 미생물들은 토양에서 발견되는 미생물과 유사하며, 박테리아, 효모, 사상균, 조류, 원생동물 이외에도 파리의 유충에 이르기까지 매우 다양하다. 이는 바이오필터를 운전함에 있어 주변의 환경적 변화에 탄력성 있게 적응할 수 있다는 것을 의미한다(이, 1999).

종래의 바이오필터 장치에서는 토양 미생물군, 하수처리 활성슬러지, 호기성 분뇨 처리 활성슬러지, compost 미생물과 같은 복합 미생물군을 미생물원으로 이용하였다. 대부분의 바이오필터 연구들은 하수처리장에서 얻은 반송슬러지를 사용하는 경우가 많은데, 기본적으로 다양한 미생물을 보유하고 있고 다양한 기질대사에 잠재적인 가능성을 가지고 있는 특성을 가지고 있기 때문이다.

최근에는 일부 악취 및 VOCs의 제거에 뛰어난 미생물을 순수분리, 대량 배양하여 탈취 미생물로 이용하여 처리효율을 극대화하려는 방법들이 연구되고 있는데, 대표적으로 *Hyphomicrobium* 속, *Thiobacillus* 속은 황화계 악취 물질인 황화수소, 메틸메틸캡탄, 황화메틸, 이황화메틸 등을 생물학적으로 분해하는 것으로 알려져 있다. 또한 대부분의 VOCs를 분해하는 미생물은 *Pseudomonas* 속 세균, 특히 *P. acidovorans*, *P. putia*로 많이 알려져 있다. Table 3에는 각 물질에 대하여 사용되는 미생물의 종류를 요약하여 나타내었다.

Table 3. Application of bacteria species

| Bacteria Species | Type of organic compounds |
|---|--|
| <i>Pseudomonas fluorescens</i> Z6N2 | naphtalene, antracene, salicylic acid, benzene, toluene, xylene, benzoil acid |
| <i>Pseudomonas oleouorans</i> XYL | xylene, tolune, bezene, butyl acetate, butanol |
| <i>Pseudomonas</i> sp. YZI | acetone, 1-propanol |
| <i>Pseudomonas putida</i> STY | stylene, vinyl chloride |
| <i>Methiocaterium organophilium</i> | methanol, formaldehyde |
| <i>Nacardia</i> sp. EC2 | methyl propionate, sewage treatment factory odor, food factory waste air deodoration |
| <i>Comamounas testosteroni</i> ST2 | benzaldehyde, phenol, food factory waste air deodoration |
| <i>Thiobacillus thiousulfatophilum</i> R2 | Hydrogen sulfide |
| <i>Thiobacillus thiooxidans</i> AMI | sewage treatment factory odor |
| <i>Bacillus</i> sp. ZI801 | sewage treatment factory odor, food factory waste air deodoration |
| <i>Bacillus</i> sp. Z1206 | sewage treatment factory odor, food factory waste air deodoration |

(송, 2000)

4) 바이오필터에 이용되는 담체

담체는 바이오필터의 가장 중요한 요소의 하나이다. 담체는 바이오필터에 충전되어 흡착효과 뿐 아니라 생물학적으로 대사하기에 충분한 체류 시간을 갖게 하며, 미생물이 서식할 공간과 기질을 제공하여 미생물 성장을 위한 최적의 환경을 만드는 역할을 하게 된다. 또한 습도를 유지시켜 주고 생물상이 내부구조를 유지하도록 지지하는 역할도 수행하게 된다.

이처럼 담체는 바이오필터를 성공적으로 운전하는데 중요한 역할을 하며 이에 담체의 선정 또한 중요한 과제이다. 좋은 담체를 선정되기 위해서는 다음과 같은 점을 고려하여야 한다.

- ① 적절한 미생물 환경 : 영양분, 수분, pH,
- ② 충분한 비표면적 : 최대 접촉 면적, 수착능력
- ③ 내구성 : 압력강화와 짧은 가스체류시간 그리고 압축에 대한 내구성
- ④ 높은 수분 보유 능력 : 수분은 미생물의 활성을 지속적으로 유지시킴
- ⑤ 낮은 겉보기 밀도 : 압축현상을 최소화

담체는 크게 유기담체, 무기담체로 나누어지며 유기담체는 배압(backpressure)과 반응기의 막힘현상을 방지하기 위해서 4mm 이상의 입자를 사용하는 것이 바람직하고 종류로는 compost, peat, soil, wood chip 등이 있다. 무기담체는 균일한 입자 크기 때문에 반응기의 막힘은 적지만, 별도의 영양분 공급이 필요하며 대표적인 무기담체로는 activated carbon, perlite, 합성 담체 등이 있다. Table 4와 Table 5는 각각의 담체별 특징을 서로 비교한 것을 나타낸 것으로 탈취효율, 가격, 생산지역, 물리·화학적 특성을 고려하여 선정하여야 한다.

Table 4. Comparison of biofilter media(1)

| Classification | Biofilter media | | | |
|---|-----------------|--------------------|------------------|-----------------|
| | Soil | Wood bark, Compost | Activated Carbon | Ceramic Plastic |
| Surface Area, m ² /g wet | 1~10 | 5~10 | 5~10 | 1 |
| Gas Sorption Capacity, g/kg wet | <<10 | 1 | 2 | 1 |
| Density, wet | 1.5 | 0.5 | 0.4 | 0.4 |
| Bearing Strength | high | low | medium | high |
| Air Permeability | low | midium | medium | high |
| Backpressure, kPa | 0.5~1.5 | 0.2 | 0.3 | 0.1 |
| Bacteria/g | 10 ⁹ | 10 ¹⁰⁰ | 0 | 0 |
| pH Buffering Capacity | high | low | 0 | 0 |
| Nutrient Supply | high | high | 0 | 0 |
| Hydrophilic, dry | yes | no | no | yes |
| Area for Rapily Biodegradable Gases, m ² /m ³ /hr | 0.06 | 0.03 | 0.02 | 0.02 |
| Lifetime, years | >30 | 2~5 | 5 | 10~30 |

(Namkoong et al., 2000)

Table 5. Comparison of biofilter media(2)

| | Nutrient | Head Loss | Water absorptivity | pH of media | Adsorp-tivity | Mechanical characteristics | Prices |
|------------------|----------|-----------|--------------------|-------------|---------------|----------------------------|--------|
| Compost | ○ | X | ○ | ○ | ○ | X | ○ |
| Peat | △ | △ | ○ | △ | ○ | X | △ |
| Activated carbon | X | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | X |
| Bark-chip | △ | ○ | △ | △ | △ | ○ | ○ |
| Perlite | X | ○ | X | △ | △ | ○ | ○ |
| Inorganic media | X | ○ | △ | ○ | △ | ○ | X |

○: Good △: Normal X: Bad

(Hong, 2000)

5) 바이오필터의 설계 및 운전인자

(1) 공탑접촉시간

공탑접촉시간(EBCT, empty bed contact time)은 바이오필터 충전층에서의 가스체류시간을 의미하는데, 아래의 식과 같이 충전층 부피에 대한 유량의 함수로써 정의한다. EBCT는 서로 다른 biofilter 혹은 다른 부하조건으로 운전되는 동일 바이오필터의 가스체류시간을 비교하는데 이용된다.

$$EBCT = V / Q$$

V : 충전층 부피(filter-bed volume)
Q : 유량(flow-rate)

EBCT는 오염된 가스의 실제처리시간을 과대 평가하여 나타낼 수 있으나 계산의 용이성으로 통상적으로 사용되는 파라미터이다(Webster와 Devinny, 1998).

(2) 부하율

부하율(loading rate)은 공정에 유입되는 오염물질의 양을 정의하는 것이다. 표면부하는 바이오필터에 대한 부피부하율인데, $m^3/m^2/h$ 로 표시하는 경우가 많기 때문에 면속도라고도 한다. 표면부하가 크다는 것은 그만큼 짧은 EBCT와 빠른 유속을 의미한다. 표면부하가 높을 경우 바이오필터는 유입가스 조건이 부적합하여 건조와 열손실이 발생하게 되므로 온도와 습도를 적당하게 조절하는 것이 필요하다.

질량부하는 단위시간, 단위체적에 대한 오염물질의 부하량($g/m^2 \cdot h$)이다. 동일한 질량부하라도 농도와 유량의 조합에 따라 상이한 양상을 보일 수 있다. 질량부하가 클수록 제거율은 좋아지지만 처리농도도 같이 증가하며 이에 따라서 원하는 처리농도를 기준으로 질량부하량을 설정한다(Ha와 Choi, 2000; Namkoong 등, 2000).

(3) 처리효율과 제거용량

처리효율(RE, removal efficiency)은 바이오필터의 성공 여부를 판단하는데 가

장 많이 이용하는 파라미터이고 바이오필터에 의해 제거되는 오염물질비율이며 %로 나타낸다. 제거용량(EC, elimination capacity)은 바이오필터의 처리능력을 설명하는 값으로 VOCs의 제거량에 대한 담체의 단위면적, 시간의 단위로 나타낸다(Warren과 Raymond, 1997; Webster와 Devanny, 1998).

$$RE = 100 \times (C_i - C_o) / C_i$$

$$EC = (C_i - C_o) \times Q / V$$

C_i : 유입가스농도(inlet concentration)

C_o : 유출가스농도(outlet concentration)

(4) 기타 주요 인자

미생물은 대사반응을 수행하는데 수분을 요구하게 되므로, 필연적으로 바이오필터를 운전함에 있어 인위적인 수분공급이 이루어져야 한다. 이렇듯 바이오필터를 운전함에 있어 적절한 수분의 공급은 중요한 인자이며, 오염물질 처리 효율에 가장 큰 영향을 미치게 된다(Lith 등, 1997).

수분의 공급과 관련하여 과잉수분공급과 수분부족으로 인한 문제점들이 발생하게 되는데, 수분 공급이 너무 많을 경우는 부분적인 혐기성 상태를 유발시키며 산소전달을 저해하여 반응속도를 제한하고, 압력강화의 증가로 인하여 운전 시 동력비를 증가시키는 원인이 된다. 반면 수분 공급이 적을 경우에는 압밀현상(channeling)이 발생하고 오염물질의 흡착/흡수가 용이하게 일어나지 못해 처리 효율의 감소를 초래한다. 이와같이 바이오필터의 효율을 극대화하기 위해서는 적절한 수분을 공급하여야 할 필요가 있다. 적절한 수분의 공급을 위해서는 충전탑에서 가스흐름과 반대방향으로 물을 살수하거나 분무기나 분사노즐, 유입관에 있는 venturi를 이용하여 수분을 공급하기도 하고 또한 반응기내에 spray system을 설치하여 직접 여재표면에 수분을 공급하기도 한다(Ha와 Choi, 2000).

미생물의 성장과 물질대사에 이용되는 중요한 영양물질로는 질소, 인, 칼륨, 황, 칼슘, 마그네슘, 철 그리고 미량 원소들이 있다. 바이오필터를 운전하는데 영양물질의 공급은 충전 담체의 특성에 따라 달라지는데, compost, peat와 같은 유기담체는 그 자체에 영양물질이 내포되어 있어 항상 이용 가능한 형태의 영양소

가 충분히 공급되어 인위적인 영양물질의 공급은 필요로 하지 않는다, 그러나 활성탄 등과 같은 무기 담체는 인위적으로 영양물질을 공급해 줌으로써 미생물이 대사하는데 에너지원으로 사용하게 된다. 과다한 영양물질의 공급은 악취부하의 증대와 제거 효율의 저하를 초래할 수 있어 바이오필터를 운전하는데 적절한 영양물질의 공급이 필요하다.

온도는 미생물의 활성도에 영향을 주고 바이오필터로부터 수분의 증발에 중요한 요인이 되는데, 악취분해 미생물 중에 따라 다소 차이가 있으나 일반적으로 바이오필터에 이용되는 미생물은 중온성 미생물로서 25~35℃의 범위에서 주로 성장한다. 높은 온도의 오염가스는 반응과 오염물질의 확산을 촉진하지만 VOCs 등의 용해도와 충전물질이 수착 능력을 감소시켜 제거 효율을 떨어뜨리기도 하며(Swanson과 Raymond, 1997), 반면 10℃ 이하의 낮은 온도는 미생물의 활성을 떨어뜨려 시스템의 효율을 저하시키게 된다(유, 1998; 이와 백, 1999).

일반적으로 바이오필터의 운전은 pH 6~8사이에서 최적으로 운전되는데, 스틸렌, 톨루엔 등과 같은 VOCs 물질을 처리하는 경우는 대부분 pH가 6~8정도의 범위를 나타낸다. 그러나 특별한 경우, 즉 황화합물을 처리하는 경우 오염물 제거현상에 큰 변화 없이 pH 값이 2~4정도를 유지하게 된다. 이처럼 바이오필터를 운전하는데 담체에 부착/성장하는 각각의 미생물들은 고유의 최적 pH를 가지고 있어 일정 범위의 pH 조건에서 활성이 좋으며 이 범위를 벗어나는 경우에는 활성이 떨어지거나 성장하지 못한다. 급격한 pH의 변화는 대부분의 미생물에 손상을 주거나 활성을 낮추므로 충전 담체에 완충작용을 위한 물질을 혼합하여 사용하기도 한다(박, 2001).

압력손실은 바이오필터를 산업현장에 응용할 때 간과할 수 없는 변수로서, 낮은 압력손실은 동력비를 감소시킴으로써 유지비를 절약할 수 있다. 바이오필터에서 발생하는 압력강하는 수분함량, biomass 량, 그리고 compaction이 증가함에 따라 증가하게 된다(Hong, 2000). 압력손실을 줄이고 바이오필터 수명을 연장하기 위해서는 세라믹, 플라스틱, 활성탄 또는 나무조각 등과 같이 분해가 어렵거나 느리게 일어나는 물질들을 퇴비 등의 유기물과 섞어 충전재료로 사용한다. 이와 같은 바이오필터는 압력손실을 줄여주고 수명을 연장할 수 있는 이점이 있으나 비용이 증가하는 단점이 있다(Namkoong 등, 2000).

III. 재료 및 방법

1. 실험장치

실험장치는 바이오필터, 스틸렌 기화장치, 혼합기(mixing chamber) 및 nutrient pump 등으로 구성되어 있으며, 기화된 스틸렌 가스는 혼합기에서 일정량의 공기와 혼합되어 바이오필터 내로 유입되도록 하였다. 장치의 모식도는 Fig. 2에 나타내었다.

반응기는 미생물과 담체를 충전하여 악취 또는 VOCs 성분을 생물학적인 분해 과정을 통해 제거하는 부분으로 본 연구에서는 3개의 바이오필터를 운전하였고, 각각 복합 담체인 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄 및 황토/폴리우레탄을 일정 크기로 선별하여 1 L의 부피로 충전하였다. 바이오필터는 내경 5 cm, 높이 75 cm의 원형아크릴판을 이용하였으며, 각 반응기는 기본적으로 상부로 유입되어 하부로 유출되는 하향식을 채택하였으며, 충전 깊이별 가스 시료채취와 담체 시료채취를 위한 시료채취구를 설치하였다. 상부 유입부에는 영양물질과 세척수 공급을 위한 분무기가 설치되어 있고 하부에는 드레인수의 저장 및 배출이 가능한 구조로 되어 있다.

혼합기는 air pump에서 공급되는 공기와 오염물질을 일정 유량비로 혼합함으로써 운전에 필요한 농도의 오염물질을 반응기로 유입시키고, 각 조의 반응기로 유입되는 혼합가스의 유량은 보정된 유량계를 사용하여 조절하였다. 또한 본 연구에서 바이오필터를 운전하는 동안 수분 및 영양물질은 nutrient pump를 이용하여 6 cc/min 유량으로 계속해서 공급하였다.

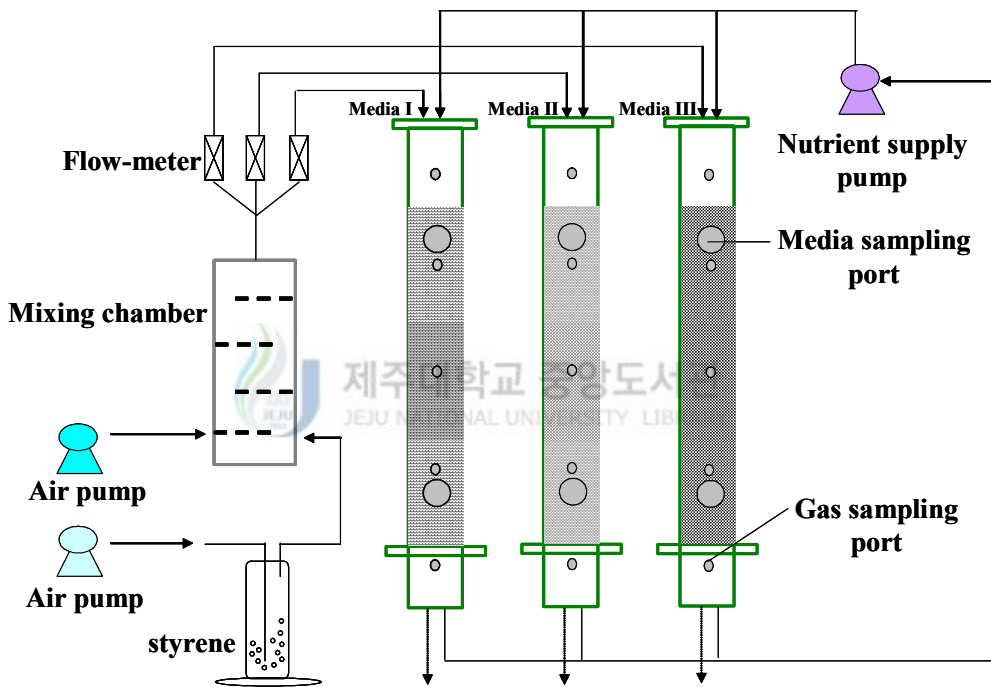


Fig. 2. Schematic diagram of biofilter system used in this study.

2. 충전담체 및 미생물

본 연구에서는 담체로서의 장점을 지닌 화산석, 활성탄 및 황토와 폴리우레탄을 이용하여 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄, 황토/폴리우레탄 복합 담체를 제조하여 바이오필터에 충전하여 운전을 행하였다.

복합 담체의 제조는 화산석, 활성탄 그리고 황토를 분쇄기(Kun Hung, KH 202)를 이용하여 200 mesh 정도의 크기로 분쇄한 후 분쇄한 각 담체와 폴리우레탄을 부피비로 4:1의 비율로 섞고 plate shaker(John Sam, JS-FS-2500)로 교반하면서 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄, 황토/폴리우레탄 복합 담체를 제조하였다. 제조된 각 복합 담체는 체분리하여 5-7 mm인 크기의 입경을 가지는 것을 선별하여 1 L의 부피로 각 반응기에 충전하였고, 충전된 복합 담체의 밀도, 공극율, 함수율 등의 물리적 특성은 Table 6과 같다. 충전된 복합 담체는 반응기 내에 고정되어 있어 미생물을 부착 성장시켜 이러한 미생물에 의해 기상 스틸렌의 제거가 가능하게 된다.

본 실험에서 사용한 미생물은 제주도 동부하수처리장에서 반송슬러지를 채취하여 사용하였으며, peristaltic pump를 이용하여 일정시간 동안 바이오필터의 담체에 순환시키면서 접종을 하였다. 본 연구에 사용된 복합담체 중 활성탄/폴리우레탄 복합 담체에 미생물이 부착하기 전의 표면과 부착된 표면의 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다.

바이오필터 내의 담체에 접종된 미생물은 운전 기간 동안 nutrient pump에 의해 영양물질을 공급받게 되는데, 영양물질의 조성은 Table 7에 나타내었다. 바이오필터의 운전 기간 동안 영양물질을 공급함으로써 미생물 성장에 필요한 영양물질은 물론 수분을 공급하여 수분조절까지 가능하게 하였다.

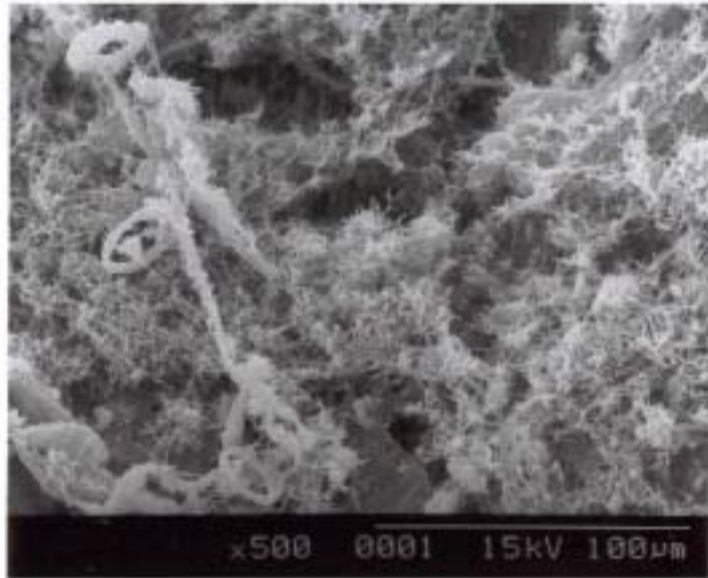
Table 6. Physical characteristics of composite media

| Physical characteristic | Scoria/ polyurethane | Activated carbon/ polyurethane | Loess/ polyurethane |
|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| Apparent density, g/cm ³ | 2.00 | 1.38 | 1.42 |
| Packing density, g/cm ³ | 0.80 | 0.58 | 0.72 |
| Void volume ratio | 0.50 | 0.42 | 0.52 |
| Water holding capacity, %(w/w) | 31.70 | 46.30 | 48.73 |
| Mesh size, mm | 5~7 | 5~7 | 5~7 |

Table 7. Composition of the nutrient solution

| Components | Concentration | Components | Concentration |
|---------------------------------------|---------------|---------------------------------------|---------------|
| KH ₂ PO ₄ | 2.5 g/L | CaCl ₂ · 2H ₂ O | 0.5 g/L |
| K ₂ HPO ₄ | 2.5 g/L | FeSO ₄ · 7H ₂ O | 0.3 g/L |
| NH ₄ Cl | 2.5 g/L | KNO ₃ | 1.5 g/L |
| MgSO ₄ · 7H ₂ O | 6.8 g/L | | |

(a)



(b)



Fig. 3. SEM photographs of surface of activated carbon/polyurethane composite media (a) and microorganisms attached on composite media (b).

3. 시료의 분석

본 연구에서 오염물질로 사용된 스틸렌은 Aldrich Chem. Co.(USA)의 순도 99% 이상의 물질을 사용하였으며, 기상 스틸렌은 기화장치를 이용하여 발생시켰다. 스틸렌 기화장치에 일정량의 공기를 주입하여 발생된 기상 스틸렌은 혼합기에서 일정농도로 혼합되도록 하였는데, 발생된 기상 스틸렌의 농도는 기화장치에 주입되어지는 공기 유량으로 조절하였다.

가스 시료의 채취는 gas sampling port에서 먼저 gas bag으로 채취한 후 곧 gas-tight syringe를 이용하여 불꽃 이온화 검출기(FID, Flame Ionization Detector)가 장착된 gas chromatograph(HP 5890 series II, U.S.A) (GC-FID)를 사용하여 가스시료의 농도를 분석하였다. Table 8은 스틸렌의 GC-FID 분석 조건을 나타낸 것으로, column은 내경이 0.32 mm이고 길이가 30 m인 capillary column(HP-5)을 사용하였으며, carrier gas는 순도가 99.999%인 질소 gas를 사용하였다. 이때 injection 온도는 70℃, oven 온도는 150℃, detector 온도는 250℃ 이었다.

그리고 압력손실은 마노미터(Dwyer Instrument, MM. 400)을 이용하여 측정하였으며 biofilter의 운전은 28~32℃ 항온조건에서 행하였다. 반응기로부터 배출되어 나오는 드레인 중의 pH는 pH meter(Orion, 420A)을 이용하여 측정하였다.

Table 8. Analytical condition of gas chromatograph

| Item | Analytical condition |
|-----------------------|--------------------------------------|
| Detector | Flame Ionization Detector(FID) |
| Column | HP-5 Column(L : 30 m, I.D : 0.32 mm) |
| Injection temperature | 70℃ |
| Oven temperature | 150℃ |
| Detector temperature | 250℃ |
| Carrier gas flow-rate | Nitrogen, 40 ml/min |

IV. 결과 및 고찰

1. 바이오필터의 예비 운전

바이오필터는 담체에 형성된 생물막내의 미생물을 포함하는 생물학적 처리 시스템이다. 일반적으로 악취 및 VOCs가 바이오필터를 통과하게 되면 흡수/흡착과 생물학적 산화의 두 가지 기본 제거기작이 동시에 일어나게 되는데, 악취 및 VOCs 물질은 담체에 생물막을 형성한 미생물에 의해 제거되어진다(Ha와 Choi, 2000).

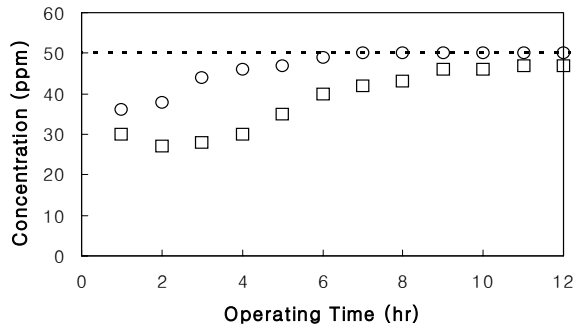
바이오필터 운전에서 미생물의 순응은 담체에 부착된 미생물을 직접 전자 현미경 등으로 관찰하거나 바이오필터 내의 압력손실을 측정함으로써 직·간접적으로 알 수 있으며, 미생물의 의한 악취 및 VOCs의 제거는 바이오필터에 유입되어지는 악취 및 VOCs의 제거율을 보거나 미생물의 의해 산화 분해되어 나온 생성물을 확인해보는 방법으로 알 수 있다. 이렇듯 담체에 미생물이 생물막을 형성하여 순응하거나 미생물에 의한 악취 및 VOCs의 제거는 바이오필터를 운전함으로써 여러 인자를 통해 확인해 볼 수 있다. 지금까지는 바이오필터의 운전 중 담체에 부착된 미생물의 순응 및 제거 특성을 확인해 보는 여러 인자를 설명하였는데, 담체에 미생물을 접종시키지 않고 담체 자체의 흡수 및 흡착 현상을 살펴봄으로써 미생물에 의한 악취 및 VOCs의 제거 특성을 간접적으로 설명할 수 있으리라 판단되어 본 연구에서는 담체에 미생물을 접종하여 순응 기간을 거치기 전에 담체 자체의 스틸렌에 대한 흡수 및 흡착에 대한 예비 운전을 수행하였다.

예비 운전은 반응기에 담체를 충전한 상태에서 수분 공급의 유·무에 따른 비교 실험을 하였는데, 반응기에 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄, 황토/폴리우레탄을 각각 1 L의 부피로 충전하여 스틸렌 기화장치에서 발생한 스틸렌을 혼합기에서 일정량의 공기와 혼합하여 각 담체별 반응기에 1 L/min의 유량으로 공급하였고, 수분은 peristaltic pump를 이용하여 5 cc/min의 유량으로 반응기에 공급하여 예비 운전을 실행하였다.

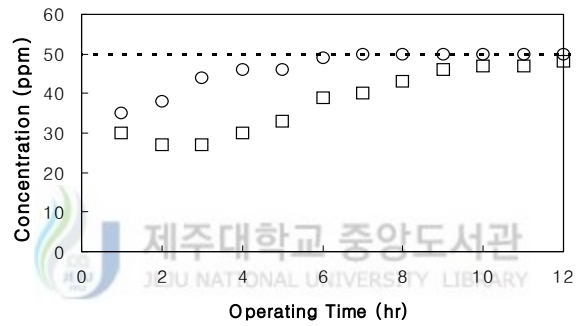
Fig 4는 유입되는 스틸렌의 농도를 50 ppm으로 고정하여 12시간 동안 1시간 간격으로 유출되는 스틸렌의 농도를 분석한 결과를 나타낸 것이다. Fig 4(a)는 복합 담체인 화산석/폴리우레탄을 충전한 상태에서 수분을 공급하지 않고 기상 스틸렌만을 유입한 경우와 수분과 기상 스틸렌을 동시에 공급한 경우로 나누어 실험을 한 결과를 보여준 것인데, 수분을 공급하지 않은 경우, 초기 1-2시간에서는 스틸렌의 유출 농도가 36-38 ppm을 나타내어 평균 26% 정도의 제거율을 보였고, 운전 시간 3-5시간에서는 유출 농도가 44-47 ppm으로 나타났으며 운전 시간 6시간 이후부터는 유출 농도가 50 ppm으로 검출되었다. 이러한 결과는 화산석/폴리우레탄 담체만을 충전한 상태에서는 초기 1-2시간 까지는 화산석/폴리우레탄 자체의 흡착 성능에 의해 어느 정도의 흡착이 이루어지지만, 그 이상의 운전 시간에서는 담체의 흡착 부위가 포화되어 거의 흡착이 일어나지 않아 화산석/폴리우레탄 복합 담체만으로는 유입되어지는 스틸렌이 제거되지 않음을 알 수 있었다. 스틸렌이 유입될 때 동시에 수분이 공급되는 경우에는 초기, 운전 시간 1-5시간에서는 스틸렌의 유출 농도가 25-35 ppm으로 나타나 평균 40% 이상의 제거율을 보였다. 이러한 결과는 수분을 공급하지 않은 경우보다도 높은 제거율을 보이고 있는 것인데, 이는 담체에 의한 흡착 작용뿐만 아니라 수분에 의한 흡수 작용이 동시에 일어나 흡착에만 의존한 제거보다는 흡수/흡착에 의한 작용이 제거 효율적으로 우수함을 보여준 것으로 사료된다. 그러나 이러한 흡수/흡착 작용에 의한 제거는 운전 시간이 길어짐에 따라 제거율이 떨어지는 현상을 보이는데, 운전 8시간 이후에는 유출 농도가 46-47 ppm으로 나타나 제거 용량이 한계에 도달해 더 이상의 흡수/흡착에 의한 제거가 거의 일어나지 않음을 알 수 있었다.

Fig 4(b)는 활성탄/폴리우레탄 복합 담체를 충전한 반응기에서의 수분 공급 여부에 따른 스틸렌의 유출 농도를 나타낸 것으로 수분을 공급하지 않은 경우, 화산석/폴리우레탄 복합 담체에서와 유사하게 초기 운전 1-2시간에서는 유출 농도가 35-38 ppm, 운전 6시간 이후부터는 유입되는 스틸렌이 거의 제거되지 않음을 알 수 있었고, 수분을 공급하는 경우 초기 5시간 운전에서는 평균 30 ppm의 유출 농도를 보여 활성탄/폴리우레탄의 흡착 및 수분의 흡수 작용에 의해 평균

scoria/polyurethane



(b) activated carbon/polyurethane



(c) loess/polyurethane

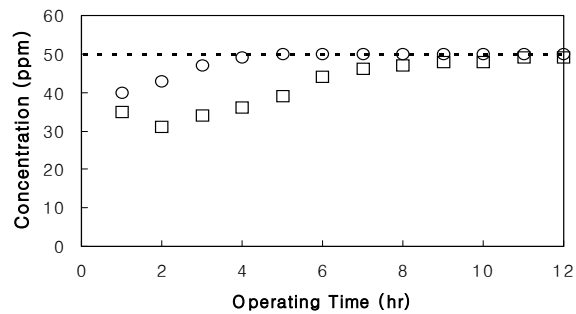


Fig. 4. Changes in outlet styrene concentration with the operation time under the conditions of moisture supplied (□) and not supplied (○) in the biofilter packed with composite media of scoria/polyurethane (a), activated carbon/polyurethane (b) and loess/polyurethane (c) which are not inoculated with microorganism (inlet styrene conc.: 50 ppm).

40%의 제거효율을 보여주고 있지만, 운전 8시간 이후에서는 거의 제거되지 않음을 알 수 있었다.

Fig 4(c)는 황토/폴리우레탄 복합 담체를 충전한 반응기에서의 수분 공급 여부에 따른 결과를 나타낸 것으로 수분을 공급하지 않은 경우, 초기 1-2시간 동안 40-43 ppm의 유출 농도를 나타내었고, 운전 3시간 이후에서는 유입되는 스틸렌이 거의 제거하지 못함을 알 수 있었으며, 이 결과를 화산석/폴리우레탄과 활성탄/폴리우레탄을 충전한 반응기에서와 비교하면 화산석/폴리우레탄과 활성탄/폴리우레탄에 비해 황토/폴리우레탄의 흡착 제거 용량이 다소 떨어짐을 나타내고 있다. 수분을 공급하는 경우, 초기 1-4시간 동안 유출 농도가 30-36 ppm으로 나타났고 운전 6시간 이후에는 거의 제거하지 못하는 것으로 나타났다.

상기 연구 결과로부터 복합 담체만으로는 계속적으로 유입되는 스틸렌의 제거가 어려우며, 황토/폴리우레탄 복합 담체에 의한 스틸렌의 흡착능은 화산석/폴리우레탄과 활성탄/폴리우레탄에 비해 떨어짐을 알 수 있었다.



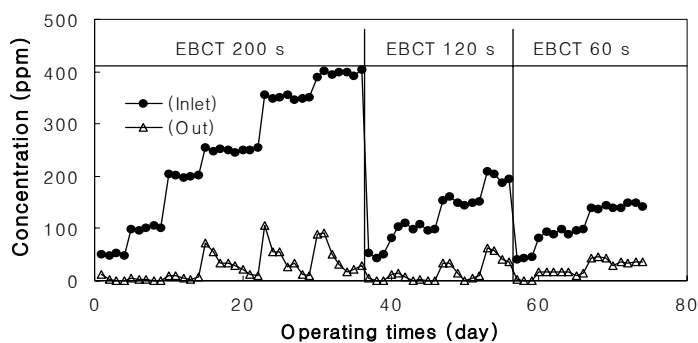
2. 스티렌의 유입농도 변화에 따른 제거 특성

일반적으로 바이오필터를 적용하는 현장에서의 악취 또는 VOCs 물질의 발생 농도는 대개 그 범위가 광범위하며, 저농도와 고농도의 악취 또는 VOCs의 물질이 발생하는 경우 동일한 바이오필터에서의 제거 특성은 물질에 따라 다르게 나타날 수 있다. 이에 본 연구에서는 기상 스티렌의 유입농도 변화에 따른 제거 특성을 살펴보고자 하였으며, 또한 바이오필터의 초기 운전기간 동안은 미생물이 새로운 기질에 적응하는 기간을 갖는 특성을 보이는데, 기상 스티렌의 유입에 의한 초기 미생물 순응 특성을 살펴보고자 하였다.

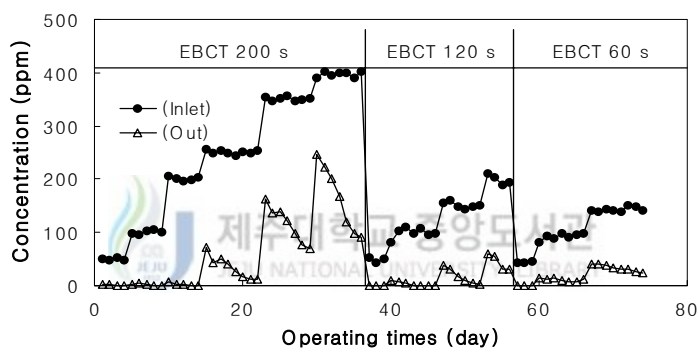
기상 스티렌에 대한 농도변화 실험은 초기 바이오필터 운전에서 EBCT를 200 sec로 고정하여 저농도 조건인 50 ppm으로 기상 스티렌을 공급함으로써 시작하였다. 그 이후 운전 기간 36일까지 스티렌의 유입농도를 100, 200, 250, 350, 400 ppm으로 단계적으로 증가시키면서 유출되어지는 스티렌의 농도를 분석하였고, 운전 37일부터는 EBCT를 120 sec로 낮추고 다시 스티렌의 유입농도를 50, 100, 150, 200 ppm으로 운전 56일까지 변화를 주면서 운전하였다. 운전 57일부터는 EBCT를 60 sec로 고정하여 50, 100, 150 ppm으로 스티렌의 유입농도를 공급하여 유출되어지는 스티렌의 농도를 분석하여 제거 특성을 살펴보았다. Fig. 5는 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄, 황토/폴리우레탄 복합 담체를 충전한 바이오필터 운전 기간 동안에 각각 스티렌의 유입농도에 따른 유출농도의 profile를 나타낸 것이며, Fig. 6은 상기 각 복합 담체에서 유입농도의 변화에 따른 제거율을 나타낸 것이다.

초기 미생물의 순응 및 활성을 위하여 EBCT를 200 sec로 고정하고 스티렌의 유입농도를 50 ppm으로 공급하였을 때 Fig. 5(a) 및 Fig. 5(b)에서 보여지는 바와 같이 화산석/폴리우레탄과 활성탄/폴리우레탄 복합 담체를 충전한 반응기에서 초기 2일간은 styrene의 유출농도가 검출되었으나 3일 이후부터는 제거효율이 100%로 나타났다. 황토/폴리우레탄 복합 담체를 충전한 반응기의 경우는 초기 운전 기간 동안 스티렌의 농도가 계속해서 검출되었지만 그 유출 농도가 매우 낮고 운전 4일에는 50 ppm의 styrene에 대해 99% 이상의 제거효율을 보여 거의

(a) scoria/polyurethane



(b) activated carbon/polyurethane



(c) loess/polyurethane

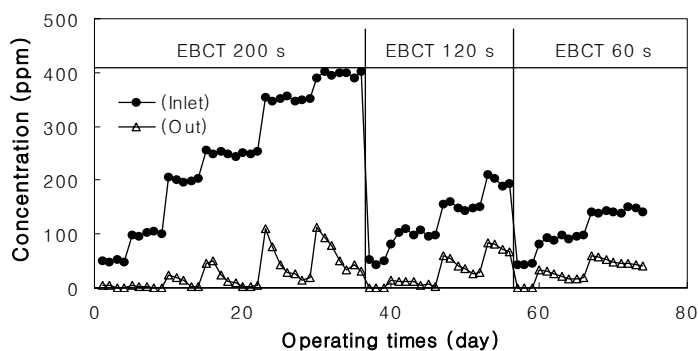
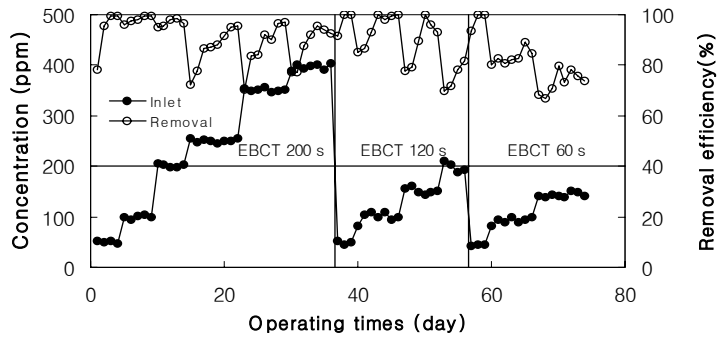
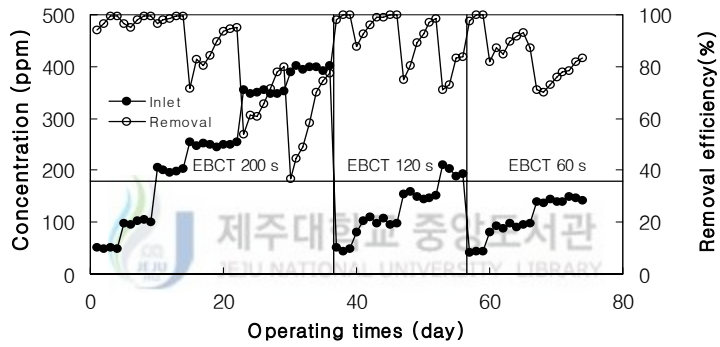


Fig. 5. Inlet and outlet styrene concentration profiles at different EBCT (empty bed contact time) during the operation of the biofilter packed with composite media of scoria/polyurethane (a), activated carbon/polyurethane (b) and loess/polyurethane (c).

(a) scoria/polyurethane



(b) activated carbon/polyurethane



(c) loess/polyurethane

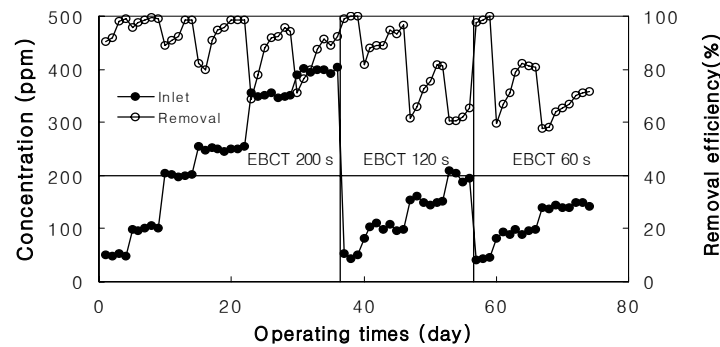
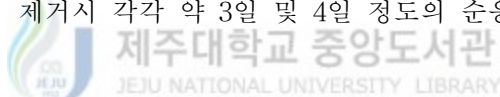


Fig. 6. Removal efficiency of styrene with its inlet concentration at different EBCT during the operation of the biofilter packed with composite media of scoria/polyurethane (a), activated carbon/polyurethane (b) and loess/polyurethane (c).

완전히 제거됨을 알 수 있었다(Fig. 5(c)). 따라서 화산석/폴리우레탄, 황성탄/폴리우레탄, 황토/폴리우레탄 복합 담체를 충전한 바이오필터에서 저농도의 기상 스틸렌에 대한 미생물의 순응기간은 3-4일 정도로 나타났다.

바이오필터는 운전초기 기간이나 유입농도가 증가 또는 충격부하가 주어지는 경우, 혹은 EBCT가 감소되는 경우에 미생물이 적응하는 순응기간이 필요한데 (Martin과 Loehr, 1996; Deshusses, 1997), 미생물의 증식과 활성은 충전 담체, 물, 산소, 무기영양물질, 에너지원, pH 및 온도와 같은 물리·화학적인 특성에 의존하므로(Hartmans, 1994), 미생물이 기질을 대사하기 위해 효소와 분해 경로를 적응하는 순응시간이 발생하게 된다.

Fig. 5에서 보듯이 스틸렌의 유입농도의 변화나 EBCT의 변화에 대해 대체로 3-4일 이내에 순응하는 것을 알 수 있는데, 이는 제주도 스코리아를 담체로 한 ethyl acetate와 2-butanol의 제거 연구에서 순응기간이 3일정도 필요하다고 한 결과(강, 2003), 황성탄/폴리우레탄 복합담체를 이용한 톨루엔(이 등, 2003) 및 H₂S(감 등, 2004)의 제거시 각각 약 3일 및 4일 정도의 순응기간이 필요하였다는 결과와 유사하다.



EBCT를 200 sec로 고정하고 스틸렌의 유입농도를 50 ppm으로 공급하여 미생물의 초기 순응을 끝낸 후 운전 5일 이후부터는 유입농도를 단계적으로 증가시켰으며, 운전 36일까지는 EBCT를 200 sec, 운전 56일까지는 EBCT 120 sec, 운전 74일까지는 EBCT 60 sec로 유지하면서 스틸렌의 유입농도 변화에 대한 유출농도 및 제거효율을 검토하였다(Fig. 5 및 Fig. 6).

EBCT를 200 sec로 고정하여 스틸렌의 유입농도를 50, 100, 200 ppm까지 변화시켰을 때, Fig. 5(a-b) 및 Fig. 6(a-b)에서 보듯이 화산석/폴리우레탄과 황성탄/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터에서는 유입농도가 변화해도 제거효율은 큰 변화없이 운전되고 있음을 볼 수 있었는데, 이는 이들 복합담체에 존재하는 미생물이 유입농도의 변화에 대해 잘 적응이 되고 있음을 보여주는 것으로 사료된다. 반면에 황토/폴리우레탄 복합담체의 바이오필터 운전의 경우에는 스틸렌의 유입농도를 100 ppm에서 200 ppm으로 변화를 주었을 때, 제거효율이 다소 떨어지다가 2~3일이 지난 후 제거효율이 99%까지 높아짐을 볼 수 있었는데, 이

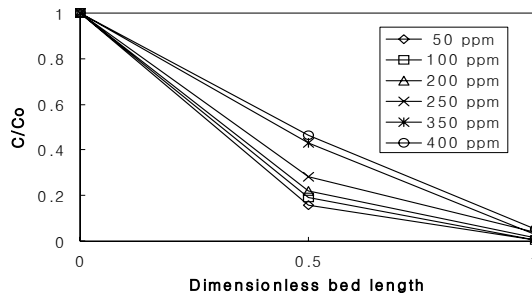
는 스티렌의 유입농도의 변화로 인해 미생물이 2-3일간의 순응기간을 거치면서 다시 회복되고 있음을 보여주는 것이다.

그 이후 계속해서 EBCT를 200 sec로 유지하면서 styrene의 유입농도를 250, 350, 400 ppm으로 변화를 주었는데, 유입농도의 증가에 따라 대략 3-4일 동안의 미생물의 순응을 거쳐 회복해가는 현상을 유출농도와 제거효율을 통해 알 수 있었다. 화산석/폴리우레탄과 황토/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터의 경우 유입농도가 350 ppm 일때 최대 제거효율이 각각 97, 93%, 유입농도가 400 ppm 일때 최대 제거효율은 각각 94, 92%로 나타나 고농도의 기상 styrene의 유입에도 높은 제거효율을 보여주고 있다. 반면에 활성탄/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터는 유입농도가 350, 400 ppm 일때 각각 최대 80, 78%의 제거율을 보여 상대적으로 화산석/폴리우레탄과 황토/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터에서의 제거 효율보다 떨어짐을 보여주고 있다.

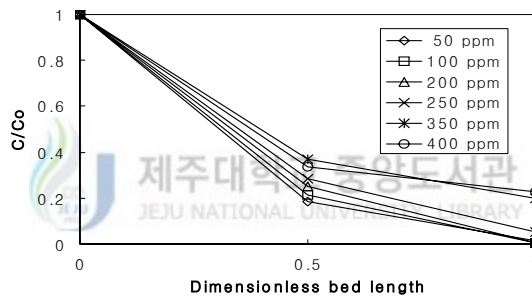
Fig. 7은 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄, 황토/폴리우레탄 복합담체를 각각 충전한 바이오필터에서 EBCT를 200 sec로 고정하고 유입농도 변화에 대한 충전 높이별로 즉, 입구, 중간부 및 출구에서 유출 농도비를 나타낸 것으로, 화산석/폴리우레탄 복합담체의 경우(Fig. 7(a)) 유입농도가 250 ppm 이하에서는 중간부에서는 유입농도의 70% 이상, 출구에서는 거의 완전히 제거되며, 유입농도가 증가할수록 즉 유입농도가 350, 400 ppm 인 경우에는 충전층 전체에서 직선적으로 농도가 감소하며, 출구에서는 거의 완전히 제거됨을 알 수 있다. 활성탄/폴리우레탄 복합담체의 경우(Fig. 7(b)), 유입농도가 250 ppm까지는 중간부 및 출구에서는 화산석/폴리우레탄 복합담체와 유사하게 각각 70% 이상, 95% 이상의 제거율을 보였으나 유입농도가 350, 400 ppm인 경우에는 중간부에서는 66% 이상으로 다른 복합담체보다 높은 제거율을 보이나 출구에서는 타 복합담체와 달리 제거율이 70% 정도를 보여 350 ppm 이상의 고농도에서는 충전층 하부에서는 효과적인 제거가 일어나지 않음을 알 수 있다. 황토/폴리우레탄 복합담체의 경우(Fig. 7(c)), 유입농도의 변화에 대해 기울기의 큰 변화없이 충전층 전체에서 대체적으로 직선적인 농도의 감소를 보이고 있는데, 이는 입구 혹은 출구에서의 저해작용이나 확산 제한 같은 문제점이 나타나지 않고 충전층 전체가 효과적으로

이용되고 있음을 의미한다(빈, 2002).

(a) scoria/polyurethane



(b) activated carbon/polyurethane



(c) loess/polyurethane

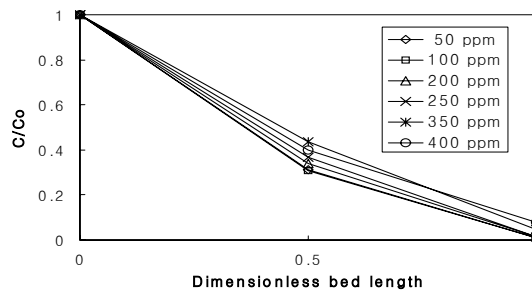


Fig. 7. Ratio of inlet (C_0) and outlet (C) styrene concentrations at different bed length with its inlet concentration during the operation of the biofilter packed with composite media of scoria/polyurethane (a), activated carbon/polyurethane (b) and loess/polyurethane (c) (EBCT: 200 sec).

3. EBCT 변화에 따른 스틸렌의 제거 특성

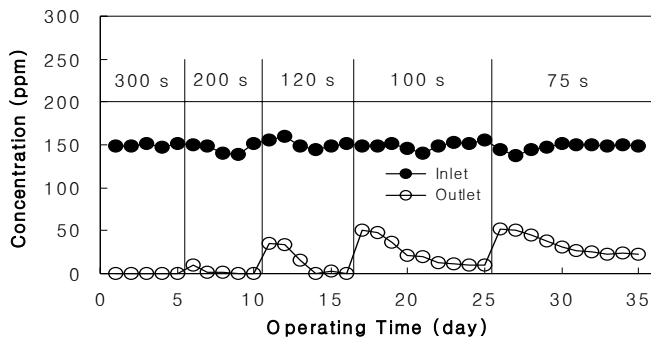
탈취공정에 있어서 운전인자는 여러 가지가 있지만 일반적으로 최대제거용량을 결정하는 유입농도와 체류시간을 중요인자로 할 수 있는데, 체류시간은 일반적으로 수리학적 체류시간(HRT)과 공탑접촉시간(EBCT)을 사용한다. 같은 처리장치를 사용하더라도 충전재의 종류와 충전방법 등에 의해 공극율이 달라지며 따라서 HRT도 변화하게 되므로, 상대적인 비교를 위해서는 공극율과 무관하게 반응기의 체적만을 고려하는 EBCT를 사용하게 된다.

바이오필터에서 오염가스는 충전물질 표면과의 충분한 접촉이 있어야만 확산, 흡착/흡수 등이 일어나며, 이들은 생물학적 분해단계를 거치면서 분해된다. 유량 변화, 즉 EBCT가 감소할수록 유입속도는 증가하여 충전물질 표면과의 접촉이 이루어지지 않아 제거대상가스에 대한 제거효율의 감소를 초래할 수 있으므로 바이오필터의 운전조건에서 적절한 가스유입속도를 찾아내는 것도 중요한 연구인자가 된다.

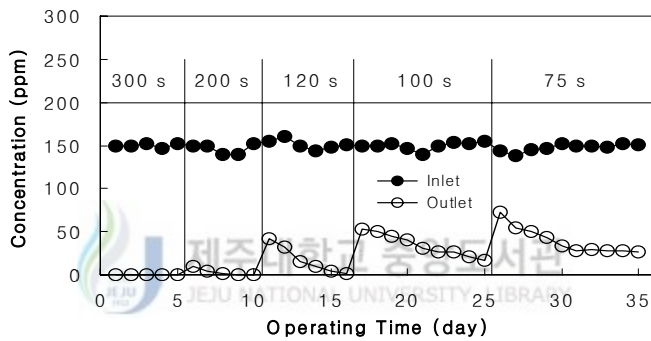
EBCT 변화에 따른 기상 스틸렌의 제거 특성을 알아보기 위해 스틸렌의 유입농도를 150 ppm으로 고정하고 EBCT를 300, 200, 120, 100, 75 sec까지 감소시키면서 실험을 수행한 결과를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었는데, Fig. 8는 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄, 황토/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터에서 각각 EBCT 변화에 따른 스틸렌의 유입농도와 유출농도 변화를 나타낸 것이고, Fig. 9는 상기 각 복합담체의 바이오필터에서 EBCT 변화에 따른 제거효율을 나타낸 것이다.

EBCT를 300 sec에서 200 sec로 낮춘 경우, 모든 바이오필터에서 스틸렌의 유입농도에 대해 100%의 제거효율을 보여 EBCT의 감소로 인한 제거효율의 감소는 일어나지 않았다. 그러나 EBCT를 200 sec에서 120 sec로 낮춘 경우에 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄, 황토/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터에서 초기 제거효율이 각각 78, 73, 61%로 감소함을 나타내었고, 그 이후 2-3일 동안의 적응기간을 통해 화산석/폴리우레탄과 활성탄/폴리우레탄 복합담체의 바이오필터에서는 100%의 제거효율을 보인 반면, 황토/폴리우레탄 복합담체를

(a) scoria/polyurethane



(b) activated carbon/polyurethane



(c) loess/polyurethane

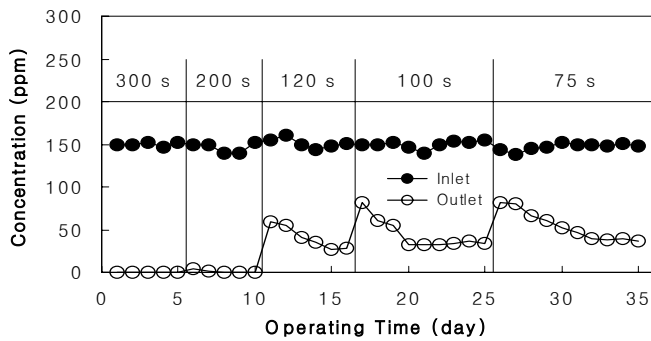


Fig. 8. Inlet and outlet styrene concentration profiles with different EBCT during the operation of the biofilter packed with composite media of scoria/polyurethane (a), activated carbon/polyurethane (b) and loess/polyurethane (c) (inlet styrene conc.: 150 ppm).

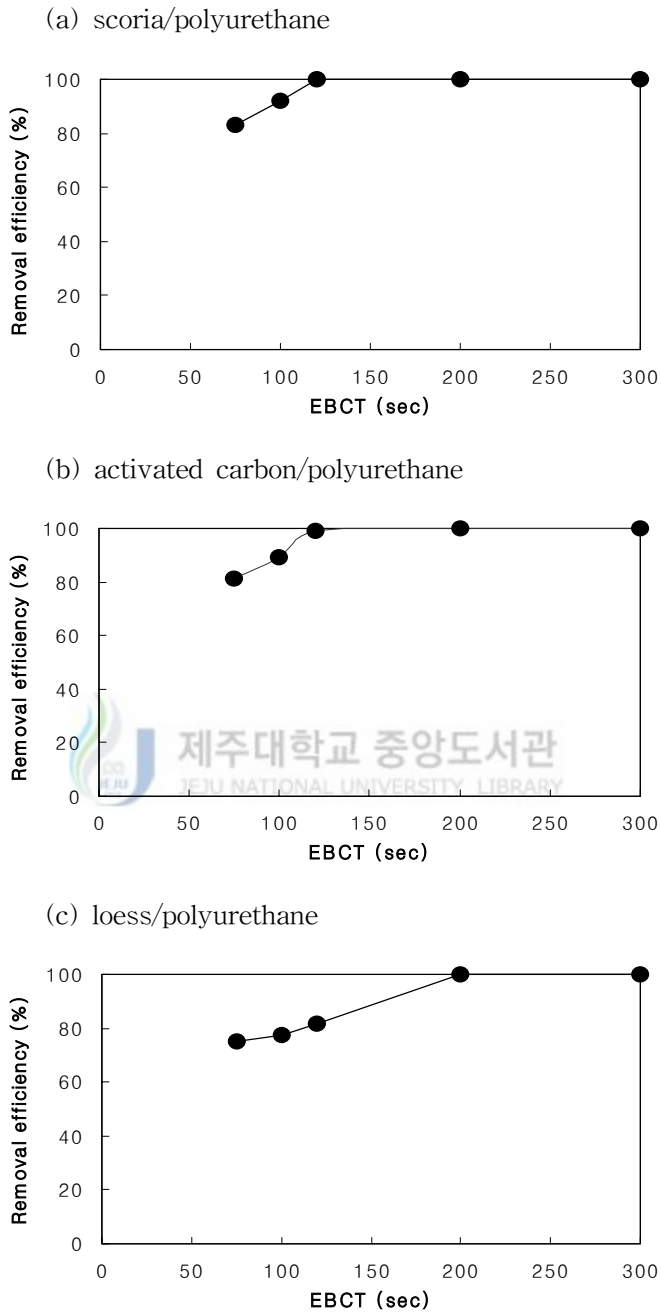


Fig. 9. Removal efficiency of styrene with different EBCT during the operation of the biofilter packed with composite media of scoria/polyurethane (a), activated carbon/polyurethane (b) and loess/polyurethane (c) (inlet styrene conc.: 150 ppm).

충전한 바이오필터에서는 최대 81%의 제거율을 보여 제거능이 감소하였다. EBCT를 100 sec 및 75 sec로 더욱 낮추었을 경우, 화산석/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터의 경우 최대 제거효율이 각각 93 및 85%로 나타났고, 활성탄/폴리우레탄 복합담체인 경우에는 각각 89 및 81%, 황토/폴리우레탄 복합담체인 경우에는 각각 78 및 74%로 감소하였다. 이와 같이 EBCT를 낮춤에 따라 제거효율이 감소하는 것은 유입유량이 증가함으로써 미생물과 스틸렌 가스간의 접촉시간이 짧아짐에 따라 스틸렌이 충분히 분해되지 못하기 때문으로 사료된다.

상기 연구결과로부터 EBCT 변화에 스틸렌의 제거능은 화산석/폴리우레탄> 활성탄/폴리우레탄> 황토/폴리우레탄의 순으로 우수함을 알 수 있었다.



4. 최대 제거 용량

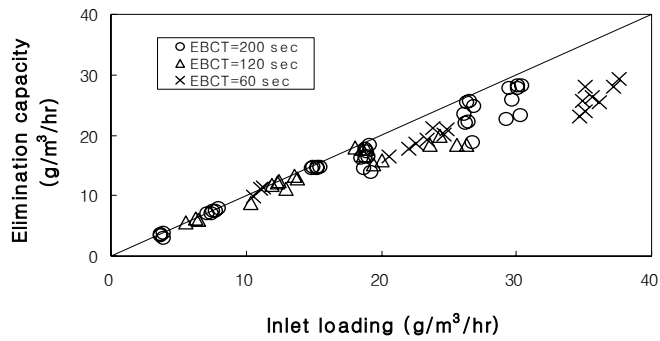
유입부하량은 충전물질의 단위 부피당 단위 시간당 시스템으로 유입되는 오염물질의 양($\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$)으로 정의되며, 최대 제거용량은 시스템이 미생물 활성도에 대한 저해작용 없이 견딜수 있는 용량을 나타낸 것으로 유입부하율과 같은 단위를 사용한다. 그러나, 최대 제거용량은 시스템의 운전조건 및 충전재의 종류에 따라 달라지며, 실제 시스템의 설계 및 운전상의 핵심적인 역할을 수행함은 물론 동일 조건의 biofilter의 성능을 알아보기 위한 필수적인 요소이기 때문에 biofilter 설계시 고려해야 할 중요한 변수이다.

Fig. 10은 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄, 황토/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터에서 스티렌의 최대 제거용량을 산정하기 위하여 각 복합담체의 바이오필터에서 EBCT(200, 120, 60 sec) 및 유입 부하량에 따른 제거용량의 변화를 살펴본 결과이다.

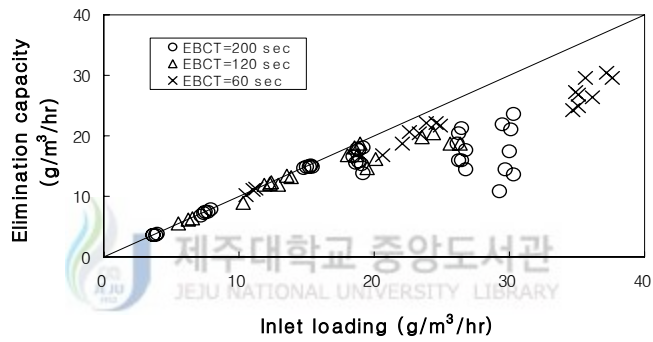
Fig. 10(a)에서 보듯이 화산석/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터에서 EBCT가 200 sec 일 때, styrene의 유입부하량(inlet loading)과 제거용량(elimination capacity)간의 관계를 살펴보면, 제거효율을 100%로 유지할 수 있는 최대 제거용량은 $15 \text{ g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 로 산정되었다. 또한 EBCT가 120, 60 일 때는 각각 $18. \text{ g}/\text{m}^3/\text{hr}$, $11 \text{ g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 의 값을 얻었다. 그리고 EBCT가 60 sec 일 경우 스티렌의 유입부하량이 $38 \text{ g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 이상이 되면 제거용량의 한계값에 도달하게 되는데, 그때의 제거용량은 $30 \text{ g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 로 나타났다. 즉, 화산석/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터에서 EBCT가 60 sec 일 때 스티렌의 최대 제거용량은 $30 \text{ g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 로 산정되었다.

Fig. 10(b)는 활성탄/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터에서 EBCT를 200, 120, 60 sec로 운전할 때 스티렌의 유입부하량과 제거용량간의 관계를 나타낸 것으로, EBCT 200, 120, 60 sec 일 때 유입부하가 각각 15, 12, $11 \text{ g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 이하에서는 제거용량과 유입부하량과는 선형적 관계를 가지고 있음을 알 수 있다. 즉 제거효율을 100% 유지할 수 있는 최대 제거용량은 EBCT가 200 sec 일 때 $15 \text{ g}/\text{m}^3/\text{hr}$, 120 sec 일 때 $12 \text{ g}/\text{m}^3/\text{hr}$, 60 sec 일 때 $11 \text{ g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 로 산정되었

(a) scoria/polyurethane



(b) activated carbon/polyurethane



(c) loess/polyurethane

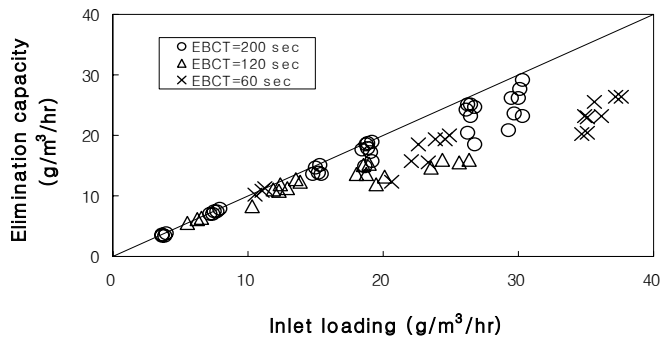


Fig. 10. Relationships between inlet loading and elimination capacity with different EBCT in the biofilter packed with composite media of scoria/polyurethane (a), activated carbon/polyurethane (b) and loess/polyurethane (c).

다. 또한 EBCT가 60 sec 일 경우 styrene의 유입부하가 $37 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 에서 최대 제거용량이 산정되었는데, 그 값은 $30 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 로 산정되었다. 이는 화산석/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터의 값과 비슷한 값을 나타내고 있다.

Fig. 10(c)는 황토/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터에서의 유입부하와 제거용량과의 관계를 나타낸 것으로, EBCT가 200, 120, 60 sec 일 경우 100%의 제거효율을 유지하는 최대 제거용량은 19, 6, 11 $\text{g/m}^3/\text{hr}$ 로 산정되었다. EBCT가 200 sec 일 경우에는 화산석/폴리우레탄과 활성탄/폴리우레탄 보다 더 높은 제거용량을 보여주지만, 동일한 농도에서 유입유량이 증가할 때는 화산석/폴리우레탄과 활성탄/폴리우레탄 복합담체에 비해 급격하게 제거용량이 감소하여 오염물질의 체류시간이 짧을 경우에는 바이오필터의 성능이 떨어지는 문제가 생길 것으로 사료된다.

본 연구에서 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄, 황토/폴리우레탄 복합담체를 사용하여 운전하였을 경우 styrene의 최대제거용량은 각각 30, 30, 29 $\text{g/m}^3/\text{hr}$ 로 산정되었다. 이러한 결과를 타 연구자들의 결과와 비교해보면, Zilli 등(2001)의 peat와 glass bead의 혼합 담체를 충전한 바이오필터를 이용한 스티렌의 최대 제거용량이 $63 \text{ g/m}^3/\text{hr}$, Cox 등(1997)의 연구에서는 $62 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 의 최대제거용량을 보여 본 연구의 결과보다 높은 제거용량을 보였다. 한편, Arnold 등(1997)의 연구에서는 peat를 충전한 바이오필터에서의 스티렌의 최대제거용량이 $30 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 로 나타나 본 연구에서의 결과와 비슷한 제거용량을 보였는데, 상업용 바이오필터의 경우 대부분 EBCT가 약 50~150 sec로 운전되고 있음을 감안할 때 본 연구결과로부터 EBCT를 60 sec까지 감소시키더라도 제거용량이 $30 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 에 달하므로 충분한 경쟁력을 가질 수 있을 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에 사용된 복합담체는 바이오필터의 충전 담체로 적합하며 스티렌의 제거에도 충분한 성능을 가지는 담체임을 확인할 수 있었다.

5. pH 및 압력손실

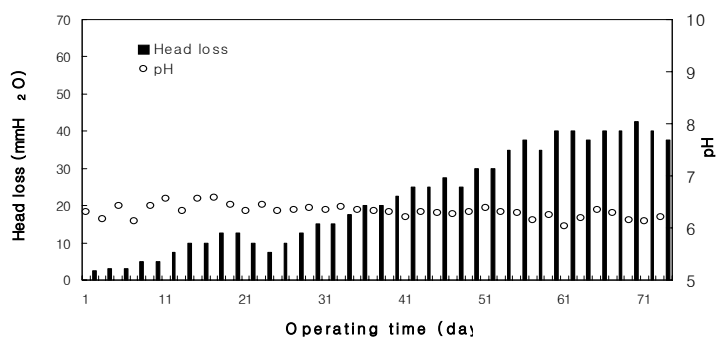
대부분의 미생물은 적정 pH 범위가 있으므로, 충전 담체의 pH 변화는 바이오필터의 효율에 큰 영향을 미치는 중요한 인자이다(Yang과 Allen, 1994). pH의 변화는 대부분의 미생물에 손상을 주거나 활성을 낮추는 원인이 되며 특히 과도한 유기물 부하는 반응기 내부에 산의 축적을 유도하게 되는데, 과량의 유기물 부하가 유입하게 되면 산 중간 생성물이 축적되고 이로 인한 반응기의 완충능력이 저하되어 pH가 떨어져 미생물의 활성이 감소하게 된다.

본 연구에서 74일간의 바이오필터를 운전하는 동안 배출되는 drain의 pH를 측정하여 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄, 황토/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터에서의 pH 변화는 각각 6.3-6.2, 6.3-6.4, 6.1-6.3을 나타내어 운전 기간동안 큰 변화가 없음을 보여주고 있다. 바이오필터의 pH는 일반적으로 중성으로 운전되며, 중화제의 첨가나 물로 세척하는 방법 등으로 pH 감소를 억제하게 되는데, 본 연구에서 바이오필터를 운전하는 동안에 pH의 감소로 인한 미생물의 활성에 영향을 미치거나 제거효율이 감소하는 현상은 발생하지 않아 부가적인 비용을 줄일 수 있을 것으로 사료된다.

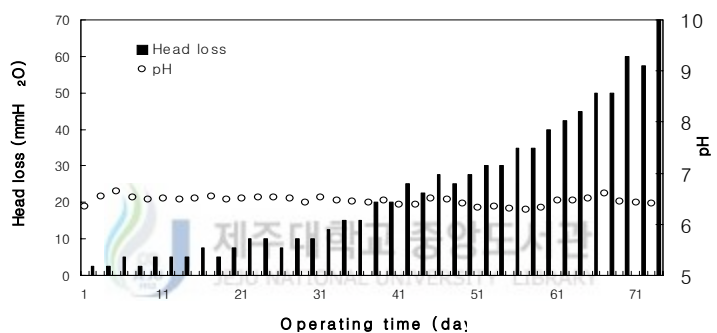
바이오필터에서 운전 기간이 경과함에 따라 충전 담체의 압축과 압력강하 현상이 발생되어 압력손실 및 전력소비가 점차 증가한다. 압력손실은 운전비에 영향을 미치는 요소이며 처리능에 관계없는 한 낮게 유지하는 것이 전체 운전비용을 낮추는 방안이 될 수 있다.

본 연구에서 74일 동안 운전하는 동안 측정된 압력손실을 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11(a)에서 보듯이 화산석/폴리우레탄 복합담체로 충전한 바이오필터는 운전 시작 후 20일까지 평균 10 mmH₂O 미만의 압력손실을 나타내었으나 그 이후부터 압력손실이 계속 증가하여 운전 70일 이후에는 42.5 mmH₂O까지 압력손실이 증가했음을 보여주고 있다. 활성탄/폴리우레탄의 복합담체의 경우(Fig. 11(b), 운전 30일 까지 특별한 압력손실의 증가는 볼 수 없었지만, 운전 30일 이후부터는 급격하게 압력손실이 증가하여 최대 70 mmH₂O의 압력손실을 보여주

(a) scoria/polyurethane



(b) activated carbon/polyurethane



(c) loess/polyurethane

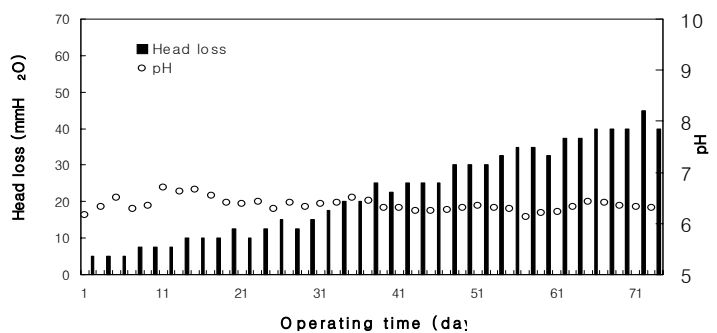
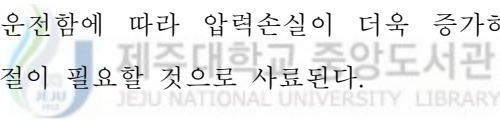


Fig. 11. Variations of head loss and pH during the operation of the biofilter packed with composite media of scoria/polyurethane (a), activated carbon/polyurethane (b) and loess/polyurethane (c).

고 있으며, 황토/폴리우레탄 복합담체의 경우(Fig. 11(c)), 총 74일 간의 운전기간 동안 최대 40 mmH₂O의 압력손실을 나타내고 있다. 이의 결과에서 보듯이 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄, 황토/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터에서 모두 운전기간이 길어질수록 압력손실이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 특히 활성탄/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터의 경우에는 화산석/폴리우레탄과 황토/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터에서 보다 30 mmH₂O 정도 더 높은 압력손실을 보였다. 이렇게 점차로 압력손실이 증가하는 이유는 운전 기간 동안 EBCT가 200 sec에서 120 sec, 60 sec로 점차 낮아짐으로써 많은 양의 스틸렌이 공급되고 그로인해 담체에 부착된 미생물이 이를 섭취하여 계속 성장하면서 미생물막이 점차로 두꺼워지기 때문으로 생각된다. 일반적으로 바이오필터 내에서 압력손실이 높아지면 유입되는 기체의 흐름이 원활하지 못하게 되어 제거효율이 감소하게 되는데, 본 연구에서는 압력손실이 증가함에도 제거효율이 감소하거나 칼럼 내 담체의 막힘 현상은 발생하지 않았다. 그러나 장기적으로 바이오필터를 운전함에 따라 압력손실이 더욱 증가하게 되면 역세척이나 nutrient 공급의 조절이 필요할 것으로 사료된다.



V. 결 론

화산석, 활성탄 및 황토에 담체로서 물리적 특성이 우수한 폴리우레탄을 접목하여 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄, 황토/폴리우레탄 복합 담체를 개발하고 이들 복합담체를 바이오필터에 충전하여 환경보건적으로 크게 우려되고 있는 VOCs 물질이고 또한 국내 대기환경보전법상의 규제 대상 악취물질인 스틸렌의 제거특성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 스틸렌의 유입농도의 변화나 EBCT의 변화에 대한 미생물의 순응기간은 3-4 일 정도로 나타났으며, EBCT를 200 sec로 유지하면서 스틸렌의 유입농도를 단계적으로 높였을 경우, 유입농도 200 ppm까지는 3가지의 복합담체에서 100%의 제거율을 보였으나, 400 ppm에서는 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄 및 황토/폴리우레탄 복합담체는 각각 94%, 78%, 92%의 높은 제거율을 보였다.
- 2) 스틸렌의 유입농도를 150 ppm으로 고정하고 EBCT를 300 sec에서 75 sec 까지 낮추어 스틸렌의 제거효율을 검토한 결과 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄, 황토/폴리우레탄에서 각각 85% 이상, 81% 이상, 74% 이상으로 비교적 높은 제거효율을 보임을 알 수 있었고, 각 복합담체의 사이에서는 화산석/폴리우레탄 > 활성탄/폴리우레탄 > 황토/폴리우레탄의 순으로 우수함을 알 수 있었다.
- 3) 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄, 황토/폴리우레탄 복합담체의 스틸렌의 최대제거용량은 각각 30, 30, 29 g/m³/hr로 산정되었다.
- 4) 74일간 바이오필터를 연속 운전하는 동안 화산석/폴리우레탄, 활성탄/폴리우레탄, 황토/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터에서의 pH는 거의 변화가

없었으며, 최대 압력손실은 각각 42.5 mmH₂O, 70 mmH₂O, 40 mmH₂O로서 압력손실의 증가로 제거효율이 감소하거나 칼럼 내 담체의 막힘 현상은 발생하지 않았다.

이상의 결과로 미루어 볼 때 본 연구에 사용된 복합담체는 스틸렌 제거를 위한 바이오필터용 충전 담체로서 충분히 활용할 수 있음을 확인할 수 있었다.



VI. 참고문헌

- 감상규, 강경호, 임진관, 이민규, 2004, 황성탄/폴리우레탄 복합담체를 충전한 바이오필터에서 H_2S 의 제거특성, 한국환경과학회지, 13(1), 47~53.
- 강경호, 2003, 제주도 스코리아를 담체로 충전한 바이오필터에서 Ethyl Acetate와 2-Butanol 혼합가스의 제거 특성, 제주대학교 대학원 석사학위논문, 66pp.
- 김인규, 서정훈, 강진양, 2000, 황토의 일반적 특성 및 산화철 함량, 약제학회지, 30(3), 219~222.
- 박상진, 1993, 환경악취의 제거방법 및 금후의 동향, 첨단환경기술, 1(6), 15~25.
- 박상진, 2001, 악취 및 VOCs 제거를 위한 G-7 Biofilter의 개발 및 실용화 사례, 첨단환경기술, 9(6), 10~23.
- 빈정인, 2002, Biofilter를 이용한 생물학적 탈취기술에 관한 연구, 부경대학교 대학원 석사학위논문, 74pp.
- 송복주, 2000, 생물막공정을 이용한 황화수소 제거 특성에 관한 연구, 부경대학교 석사학위논문, 63pp.
- 악취법령연구회, 1996, 악취방지법 Handbook, pp. 301~338.
- 양창범, 1999, 돈사내 환경을 쾌적하게 하기 위한 사양관리 방법, 월간양돈, 11월호, 118~121.
- 유미선, 2002, 냄새의 성분분석과 평가기법에 관한 연구, 울산대학교 대학원 석사학위논문, 184pp.
- 유영석, 1998, 생물학적 악취처리시스템의 설계 및 운전, 건설기술정보, 176, 16~19.
- 이내운, 2000, *Thiobacillus thiooxidans*를 고정화한 바이오필터를 이용한 황화수소 제거에 관한 연구, 이화여자대학교 석사학위논문, 107pp.
- 이민규, 전평조, 이동환, 감상규, 2003, 황성탄/폴리우레탄 복합담체를 충전한 biofilter에서 기상 톨루엔의 제거, 공업화학, 14(7), 864~868.

- 이은영, 1999, 황 산화세균과 암모니아 산화세균의 분리와 황화계 및 암모니아
 약취 제거의 특성, 이화여자대학교 박사학위논문, 225pp.
- 이혜경, 백승훈, 1999, 바이오필터의 기본이론 및 이용전망, 첨단환경기술, 68~73.
- 이택관, 감상규, 허철구, 이민규, 김상현, 2003, 제주지역 양돈시설 약취성분조사
 및 관리방안, 제주지역환경기술개발센터 2003년도 최종보고서(03-4-40-44),
 101pp.
- 이택관, 이민규, 감상규, 허철구, 2004, 제주도 양돈장 분뇨의 액비화에 따른 유발
 약취성분의 효율적인 처리기술개발, 제주지역환경기술개발센터 2004년도 연
 차보고서(04-4-40-44), 65pp.
- 조영우, 1999, 제주 Scoria의 중금속 흡착특성, 제주대학교 산업대학원 석사학위
 논문, 66pp.
- Amirhor, P., G. A. Kuter and M. D. Andrade, 1995, Biofilters and biosolids,
Water Environ. Technol., 3, 44~48.
- Arnold, M., A. Reittu, A. von Wright, P. J. Martikainen and M. I. Suihko,
 1997, Bacterial degradation of styrene in waste gases using a peat filter,
Appl. Microbiol. Biotechnol., 48, 738~744.
- Bin, J. I., B. H. Lee, J. K. Kim, S. H. Kwon, S. K. Kam and Lee, M. G.,
 2001, A study on biofilter for hydrogen sulfide removal, *J. Kor. Environ.
 Sci. Soc.*, 10(4), 287~292.
- Burgess, J. A., S. A. Parsons and R. M. Stuetz, 2001, Developments in odour
 control and waste gas treatment biotechnology: a review, *Biotechnol.
 Advances*, 19, 35~63.
- Cho, K. S., H. W. Ryu, and N. Y. Lee, 2000, Biological deodorization of
 hydrogen sulfide using porous lava as a carrier of *Thiobacillus*
thiooxidans, *J. Biosci. Bioeng.*, 90(1), 25~31.

- Cox, H. H. J., R. E. Moerman, S. van Baalen, W. N. M. Heiningen, H. J. Doddema and W. Harder, 1997, performance of a styrene-degrading biofilter containing the yeast *Exophiala jeanselmei*, *Biotechnol. Bioeng.*, 53, 259~266.
- Deshusses, M. A., 1997, Transient behaviour of biofilters: start-up, carbon balances, and interactions between pollutants, *J. Environ. Eng.*, 563~568.
- Ember, L. R., 1990, Pollution chokes east-blockation, *C & EN.*, 68, 7~16.
- Ergas, S. J., E. D. Schroeder and D. P. Chang, 1992, Biodegradation technology for volatile organic compound removal from air stream: Phase 1. Performance verification, California Air Resources Board, Final Report under Contract No. AO, PP. 32~137.
- Fawell, J. K. and S. Hunt, 1988, Environmental Toxicology: Organic Pollutants, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK, pp. 110~123.
- Fishbein, L., 1985, An overview of environmental and toxicological aspects of aromatic hydrocarbons, *Sci. Total Envir.*, 42, 267~288.
- Franco, G., G. Santagostino, M. Lorena and M. Imbriani, 1989, Conjugated serum bile acid concentrations in workers exposed to low doses of toluene and xylene, *Br. J. Med.*, 46, 141~142.
- Ha, T. W. and Choi, S. J., 2000, Biofilter technology for odor and VOCs elimination, *J. Environ. Sci.*, 14, 14~23.
- Hartmans, S., 1994, Microbiological aspects of biological waste gas cleaning, *VDI Berichte*, 1104, 1~12.
- Hirai, M., M. Kamamoto, M. Yani and M. Shoda, 2001, Comparison of the biological H₂S removal characteristics among four inorganic packing materials, *J. Biosci. Bioeng.*, 91, 396~402.
- Holzer, G., H. Shanfield, A. Zlatkis, W. Bertsch, P. Juarez, H. Mayfield and H. M. Liebich, 1977, Collection and analysis of trace organic emissions from natural sources, *J. Chromatogr.*, 136, 95~103.

- Hong, S. D., 2000, Biofiltration of toluene polluted air in biofilter packed with various media, MS Thesis, Chungnam National University, 68pp.
- Jermini, C., A. Weber and E. Grandjean, 1976, Quantitative determination of various gas-phase components of the sidestream smoke of cigarettes in the room air as a contribution to the problem of passive-smoking, *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 36, 169~181.
- Kennes, C. and F. Thalasso, 1998, Waste gas biotreatment technology, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72, 303~319.
- Kim, I. H. and H. S. Choi, 2002, Engineering analysis of biofilter, *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.*, 17(2), 115-120.
- Kim, Y. J. and B. C. Lee, 1999, Trend in polyurethane industry, *Korea Fine Chemical Co.*, 10(5), 589.
- Lee, B., 1991, Highlights of the clean air act amendments of 1990, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41(1), 16~19.
- Leson, G. and A. M. Winer, 1991, Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41, 1045~1054.
- Linnainmaa, K., T. Meretoja, M. Sorsa and H. Vainio, 1978, Cytogenic effects of styrene and styrene oxide, *Mutation Research*, 58, 277~286.
- Lith, C., G. Leson and R. Michelsen, 1997, Evaluating design options for biofilter, *Air & Waste Management Assoc.*, 47, 37~48.
- Mackay, D., W. Shiu and K. Ma, 1995, Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, 4 CRC.
- Makram, T. S., X. Zhu, and B. C. Paik, 1996, Characteristics of trickle bed biofilter for treatment of VOC containing diethyl ether in waste gases, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 18(12), 1583-1596.

- Malhautier, L., J. R. Degorce-Dumas, V. Degrange, R. Bardin and P. Le Cloirec, 1997, Serological determination of Nitrobacter species in deodorizing granular activated carbon filter, *Environ. Technol.*, 18, 275~283.
- Malhautier, L., V. Degrange, R. Guay, J. R. Degorce-Dumas, R. Bardin and P. Le Cloirec, 1998, Estimating size and diversity of nitrifying communities in deodorizing filters using PCR and immunofluorescence, *J. Appl. Microbiol.*, 85, 255~262.
- Martin, H. A., S. Keuning and D. B. Janssen, 1998, Handbook on Biodegradation and Biological Treatment of Hazardous Organic Compounds (2nd ed.), Academic Press, Dordrecht, pp. 191~257.
- Martin, G. T. and R. C. Loehr, 1996, Effect of periods of non-use on biofilter performance, *J. Air and Waste Manage. Assoc.*, 46, 539~546.
- McNevin, D. and J. Barford, 2000, Biofiltration as an odour abatement strategy, *Biochem. Eng. J.*, 5, 231~242.
- Moe, W. M. and R. L. Irvine, 2000, Polyurethane foam medium for biofiltration. 1. Operation and performance, *J. Environ. Eng.*, 126(9), 815~825.
- Murray, F. J., J. A. John, M. F. Balmer and B. A. Schwetz, 1978, Teratologic evaluation of styrene given to rats and rabbits by inhalation or by gavage, *Toxicology*, 11, 335~343.
- Namkoong, W., J. S. Park and N. S. Lee, 2000, Principle and application of biofiltration, *J. KOWREC.*, 8(1), 60~68.
- Norppa, H. and H. Vainio, 1983, Induction of sister-chromatid exchange by styrene analogues in cultured human lymphocytes, *Mutation Research*, 116, 379~387.
- Ottengraf, S. P. P., J. J. P. Meesters, A. H. C. van den Oever and H. R. Rozema, 1986, Biological elimination of volatile xenobiotic compounds in biofilters, *Bioproc. Eng.*, 1, 61~69.

- Pirbazari, M., T. C. Voice and W. J. Weber, 1990, Evaluation of biofilm development on various natural and synthetic media, *Hazard. Waste & Hazard. Material*, 7(2), 239~250.
- Ponomarkov, V. and L. Tomatis, 1979, Effects of long-term oral administration of styrene to mice and rats, *Scandinavian J. Work Environment & Health*, 4, 127~135.
- Ragule, N., 1974, Embryotoxic action of styrene, *Gigiiena i Sanitarii*, 11, 85~86.
- Ruddy, E. N. and L. A. Carroll, 1993, Select the best VOC control strategy, *Chem. Eng. Prog.*, 89(7), 28~35.
- Shinabe, K., S. Oketani, T. Ochi, S. Kanchanatawee and M. Matsumura, 2000, Characteristics of hydrogen sulfide removal in a carrier-packed biological deodorization system, *Biochem. Eng. J.*, 5, 209~217.
- Smet, E., P. Lens and H. Langenhove, 1998, Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds, *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.*, 28, 89~117.
- Smith, M. R., 1990, The biodegradation of aromatic hydrocarbons by bacteria, *Biodegradation*, 1, 191~206.
- Sollenberg, J., R. Bjurstrom, K. Wrangskog and O. Vesterberg, 1988, Biological exposure limits estimated from relations between occupational styrene exposure during a workweek and excretion of mandelic and phenylglyoxylic acids in urine, *Int Arch. Occup. Environ. Health*, 60, 365~370.
- Sorial, G. A., F. L. Smith, M. T. Suidan, A. Pandit, P. Biswas and R. C. Brenner, 1998, Evaluation of trickle-bed air biofilter performance for styrene removal, *Wat. Res.*, 32(5), 1593~1603.
- Swanson, W. J. and C. L. Raymond, 1997, Biofiltration: fundamentals, design and operations principles, *J. Environ. Eng.*, 54, 538~546.

- Synder, R., 1984, The Alkyl Benzenes, National Academic Press, Washington, DC.
- Thompson, D., L. Sterne, J. Bell, W. Parker and A. Lye, 1996, Pilot scale investigation of sustainable BTEX removal with a compost biofilter, Proc. 89th Annual Meeting & Exhibition of Air & Waste Management Assoc., June 23~28, 96~Wp 87A.02.
- Togna, A. P. and B. R. Folsom, 1992, Removal of styrene from air using bench bench-scale biofilter and biotrickling filter reactors, Proc. 85th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association, Kansas City, MO, June 21-26, Paper No. 92~116.04.
- Utgikar, V., R. Govind, Y. Shan, S. safferman and R. C. Brenner, 1991, Biodegradation of volatile organic chemicals in a biofilter, In "Engineering Technologies in Hazardous Waste Management II" (ed. Tedder, D. W. and F. G. Pohland), ACS Symposium Series, pp. 233~260, American Chemical Society, Washington, DC.
- Victor, F. M. and T. Webster, 1995, Treatment of gasoline residuals by granular activated carbon based biological filtration, *J. Environ. Sci. Health*, A30(2), 407~422.
- Warhurst, A. M. and C. A. Fewson, 1994, Microbial metabolism and biotransformations of styrene, *J. Appl. Bacteriol.*, 77, 597~606.
- Warren, J. S. and C. L. Raymond, 1997, Biofiltration: fundamentals, design and operations principles, and applications, *J. Environ. Eng.*, 123(6), 538~546.
- Water Research Centre, 1981, Organic micropollutants in drinking water, Technical Report TR 159.
- Weber, F. J. and S. Hartmans, 1995, Use of activated carbon as buffer in biofiltration of waste gases with fluctuating concentrations of toluene, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 43, 365~369.

- Webster, T. S., Devinny, J. S., 1998, Biofiltration, John Wiley and Sons, Inc., pp. 653~664.
- Webster, T. S., J. S. Devinny, E. M. Torres and S. S. Basrai, 1997, Microbial ecosystema in compost and granular activated carbon biofilters, *Biotechnol. and Bioeng.*, 53, 296~303.
- Withey, J. R., 1976, Quantitative analysis of styrene monomer in polyurethane and foods including some preliminary studies of the uptake and pharmacodynamics of the monomer in rats, *Environmental Health Perspectives*, 17, 125~133.
- Yang, Y. and E. R. Allen, 1994, Biofiltration control of hydrogen sulfide. 1. Design and operation parameters, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 44, 863~868.
- Yoon, I. K., and C. H. Park, 2002, Effects of gas flow rate, Inlet concentration and temperature on biofiltration of volatile organic compounds in a peat-packed biofilter, *J. Biosci. Bioeng.*, 93(2), 165~169.
- Zhang, L., 1991, Research on practical application of peat biofilter in fields and microbial analysis inhabiting peat, Ph. D. Thesis, Tokyo Institute of Technology, Tokyo.
- Zilli, M. and A. Converti, 1999, Biofilters, In "The Encyclopedia of Bioprocess Technology: Fermentation, Biocatalysis and Bioseparation" (ed. Flickinger, M. C. and S. W. Drew), pp. 305~319, Wiley, New York.
- Zilli, M., E. Palazzi, L. Sene, A. Converti and M. D. Borghi, 2001, Toluene and styrene removal from air in biofilters, *Process Biochemistry*, 37, 423~429.

謝 辭

시작이 반이라는 것, 그리고 배움에는 시기도, 끝도 없다는 것을 깨달으며, 성취했다는 기쁨보다 항상 아쉬움과 부족한 마음을 느끼면서 한편의 논문에 마침표를 찍게 되었습니다. 많은 고마운 분들의 도움이 있었기에 가능했음을 절실히 느끼며, 이제 이 열정과 용기로 더욱 열심히 새롭게 시작하려고 합니다.

먼저 미흡한 저를 학문의 길로 안내해 주시고 본 논문이 완성되기까지 지도와 격려를 아낌없이 베풀어 주신 임상빈 교수님께 머리 숙여 진심으로 감사드립니다. 학위과정동안 격려를 아끼지 않으시고 세세하게 논문을 다듬어 주신 하진환 교수님, 감상규 교수님께도 깊은 감사를 드리며, 항상 곁에서 깊은 관심과 많은 가르침을 주신 송대진 교수님, 강영주 교수님, 김수현 교수님, 고영환 교수님께도 감사드립니다.

논문 완성까지 좋은 환경과 많은 도움을 주신 부경대학교 응용화학공학부 이민규 교수님, 식품분리공정실험실 좌미경 박사님, 환경공학과 강경호군께도 감사드리며, 후배 임지희, 현선희 그리고 식품분리공정실험실 모든 식구들에게도 고마움을 전합니다. 그리고, 논문이 완성되기까지 직·간접적으로 도움을 주신 홍산환경건설(주) 동료직원들에게 깊은 감사를 표합니다.

오늘에 이르기까지 언제나 변함없는 인내로 지켜봐 준 아내 오희숙과 사랑하는 아들 성준, 딸 지연, 희연에게도 고맙고 사랑한다는 말을 전합니다.