

## 코르크담체를 이용한 유기휘발성화합물의 제거

권 성 현

경상대학교 토목환경공학부 해양산업연구소  
(2002년 11월 12일 접수; 2002년 12월 10일 채택)

### Characterization of Cork Biofilter

Sung-Hyun Kwon

Dept. of Marine Environmental Engineering, Kyeongsang National University,  
Marine Industrial Institution, Tongyong 650-160, Korea  
(Manuscript received 12 November, 2002; accepted 10 December, 2002)

The cork have been preferred over the conventional materials, zeolite, ceramics, and lignite as a biofilter medium. During the 6 months of operation, the performance of the cork biofilter was considered good with 150ppm of mixture BTX vapor efficiencies greater than 90% at 60 second of EBCT. It was observed 56 % of removal efficiency under transition conditions at first stage, and then the removal efficiency was increased to above 90 %, and the sustainability of removal efficiency was maintained. At second stage, the performance of cork biofilter was not decreased 90 % efficiency with 150 ppm BTX at 30 sec. EBCT. The production of CO<sub>2</sub> due to microbial respiration was increased to the 40 % on the operation of cork biofilter.

Key words : Biofilter VOC, Cork, Zeolite, Lignite, Microbial respiration

#### 1. 서 론

바이오필트는 1920년대 미국에서 토양층을 이용한 악취제거의 가능성이 제안된 이후, 활발한 발전을 거듭해서, 1950년대부터 유럽에서 본격적으로 개발되었고, 80 %정도의 독일 하수처리장에서 채용되어 운전 중에 있고, 유럽에서는 각종 VOC 및 악취원에 설치되어 광범위하게 운영되고 있으며, 현재 BACT(Best Available Control Technology)로 인정받고 있다. 미국은 1970년대 관계법규가 제정되어 현재 활발한 연구, 상용화가 진행되고 있다. 국내에서는 이제 구체적인 규제안이 예고, 혹은 정립 중에 있고, 3~4년 내에 구체적인 시장이 형성되리라 예측되며 기초연구와 공학의 체계적인 연구는 아직 초보적인 단계라고 할 수 있다. 바이오필트로 처리될 수 있는 물질은 주로 VOCs와 악취물질이며, 보통 1차 기질이나 cometabolite로서 분해된다. 화학물질이 바이오필트로 처리되려면 먼저 담체를

둘러싸고 있는 바이오필름으로 운반되어야 한다. 바이오필름으로의 운반은 처리 대상물질이 폐가스 와 바이오필름 상사이에 나누어 있는 정도에 영향을 받는다. 이론적으로 보면, 휘발성이 높은 물질은 바이오필름 상에 낮은 농도로 존재하게 되어 분해 또한 느리게 일어나야 한다.<sup>1)</sup> 그러나, 실제로는 핵산, 펜탄과 같이 휘발성이 높은 지용성 화학물질이 바이오필트로 처리가 잘된다고 보고되고 있다.<sup>2)</sup> 바이오필트의 원리는 통상적인 바이오필름의 반응과 비슷하다. 기본적으로, 바이오필트 베드에서 세단계의 반응이 일어난다. 먼저 기체상 화학물질이 pore 공극에서의 기체의 흐름과 고체상 담체를 둘러싼 액상 바이오필름간의 기상과 액상의 계면을 통과한다. 두번째 단계로 화학물질이 순응된 미생물이 자라는 액상 바이오필름으로 확산된다. 마지막 단계로 미생물이 화학물질을 일차 기질로 하여 산화하거나 비특이적 효소를 매개로 하여 cometabolize함으로써 에너지를 얻는다. 동시에 바이오필름에서 질소나 인산 등의 영양분과 산소의 확산과 흡수가 일어난다. 화학물질의 이용, 전자수용체, 영양분은 바이오필름에서의 확산을 통해 농도구배를 유지한다. 바이오필트는 폐가스를 이산화탄소, 물, 무기염,

Corresponding Author : Sung-Hyun Kwon, Dept. of Marine Environmental Engineering, Kyeongsang National University, Marine Industrial Institution, Tongyong 650-160, Korea  
Phone : +82-55-640-3162  
E-mail : shkwn@gacchuk.gsnu.ac.kr

biomass로 변환시킨다. 바이오필트를 효과적으로 운전하기 위해서는 여과담체를 선정시 몇 가지 유의할 사항이 있다.<sup>3)</sup> 첫째, 오염물질의 분해율을 높게 유지하기 위해서는 여재 내에 상주하는 미생물들에 대한 최적조건을 만들어 주어야 한다. 둘째, 여재의 입도분포와 다공 구조가 될 수 있는 한 많은 반응면적을 제공하고 또 압력손실을 낮게 유지할 수 있어야 한다. 셋째, 여재가 압축되는 정도를 최소로 유지하여 보수관리 및 교체빈도를 줄여야 한다. 바이오필트 담체에는 주로 두 가지 형태가 있다. 그 첫째는 파이트, 퇴비, 토양 등으로 구성된 자연적인 유기담체이고 나머지는 불활성 합성 담체이다. 때때로 두 가지 형태의 혼합이 사용되기도 한다. 그 외 활성탄도 미생물 담체와 완충능을 제공하기 위해 사용되기도 한다. 유럽에서는 일찍이 도시쓰레기로 만든 퇴비나 나무껍질, 나뭇잎 및 줄기 등이 많이 이용되어 왔으며, 때로는 표면적을 높이고 내구성을 증가시키기 위한 수단으로 다공성 점토나 폴리스티렌 구슬을 이용할 때도 있다. 이 경우 영양염류의 결핍현상이 일어날 수 있으므로 공급시설을 갖추어야 한다. 폐가스의 방출이 부정기적이고 오염물질의 농도에 차이가 있을 때에는 여재의 완충용량을 증가시키기 위해 활성탄을 첨가하는 경우도 있다. 유기담체 층에서는 담체자체가 생물학적으로 분해된다. 담체의 자연적 분해는 VOCs 분해율보다 훨씬 빨리 진행되며, VOCs 부하율보다도 빠르다. 담체가 자연 분해되면서 영양염류가 제공되며, 이것은 VOCs의 생물학적 산화에 충분하다. 가끔 산성을 띠는 중간산물이나 부산물의 방출로 인한 갑작스런 pH의 강하를 막기 위해 라임을 제공할 필요도 있다.<sup>4)</sup> 한편, 유기담체 층내 층진물이 광물화되면서 여재가 압축되고 압력이 증가하기도 한다. 이런 경우에는 폴리스티렌 구슬과 같은 불활성이면서도 가벼운 물질은 첨가함으로써 압축을 방지하여 유기담체의 수명을 증대시킬 수 있다. 합성, 무기 담체를 사용하는 바이오필트는 보다 고른 가스분포와 생물학적인 접촉을 얻을 수 있다. 또한 영양염류, pH 제어와 전체 압력 강하제어를 용이하여 보다 편리한 운전이 가능하다. 이와 같은 바이오필트는 합성담체에 부착된 미생물을 포함하는 반응기와 층의 윗부분에서 영양염류를 제공하는 노즐시스템으로 구성되어 있다. Gayle, P. V.은 두 가지 형태의 합성담체를 사용하여 톨루엔을 제거하는 실험을 했는데, channelized type보다는 펠렛 type의 담체를 사용하였을 때 보다 높은 제거효율(>99%)을 얻었으며 바이오필트의 운전도 보다 용이하게 할 수 있다고 밝히고 있다.<sup>5)</sup> 이러한 기존

연구에서 사용된 담체는 구입이 용이하고 가격이 저렴한 담체가 주류를 이루었다. 이 담체들을 사용한 경우 제거효율은 높았지만 체류시간이 수분으로 운전되고 있으며, 미생물에 의한 압력 손실의 증가 및 담체 자체의 분해등으로 인하여 담체의 수명을 줄이는 문제점이 발견되었다. 이러한 담체의 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 코르크, 세오라이트, 세라믹, 리그나이트4가지 담체를 선택하여 BTX의 혼합개스를 주입하여 제거효율의 평가 및 최대 제거용량을 비교하여 분해능을 연구하고 생물학적처리 공정용 최적의 담체 및 운전인자를 도출하는데 있다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 생물여과의 반응장치

생물여과장치에 유입되는 공기는 상대습도가 높아야 담체의 적정 수분 함량비인 40~60%을 형성할 수 있다. 본 실험에서는 포화공기를 공급하기 위해 유입공기가 증류수를 채운 삼각 플라스크를 통과하도록 하였다. 본 실험에서는 휘발성 유기화합물의 대표적인 BTX (benzene, toluene, xylenes)를 혼합하여 발생시켰다. 공급된 BTX는 가열된 알루미늄 판에서 바로 증기화 되었으며, 공기혼합조에서 유입공기와 골고루 섞이게 하였다. 반응기는 내경 10cm, 높이 150cm의 원형 아크릴 관을 사용하였다. 반응기는 상부로부터 30cm 간격으로 5개의 체크밸브를 설치하여 각 층진 높이별 개스 시료채취구로 사용하였으며, 반응기 하부에서 25cm간격으로 3개의 담체 시료채취구를 설치 하였다. 개스의 흐름은 상부에서 유입되어 하부로 유출되는 하향류 방식이며, 반응기 상부 와 하부 각각 15cm의 분산층과 드레인층을 두었다.

### 2.2. 분석 방법

BTX의 유입 및 배출분석은 샘플백에 개스를 채취한 후 FID를 장착한 Gas Chromatography (GC; Hewlett Packard Model 6890, USA)를 사용하여 기체상태로 분석하였다. GC의 검량은 시료와 동일한 조건에서 샘플백에 표준개스를 5개 농도 수준 이상 제조하여 상온에서 하룻밤 방치한 후 사용하였다. 분석조건은 carrier개스 유량은 1 mL/min, 오븐온도는 150 °C, 검출부의 온도는 250 °C로 하였다. 담체의 표면적 및 pore 크기 분포는 Micromeritics 사의 ASAP-2010C모델의 표면적 분석기를 사용하여 액체 질소온도(77K)에서 비표면적과 Pore 크기분포를 측정하였다. BET(Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 비표면적을 구하고, Pore 크기분포 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)법에 의

해 구하였다. CO<sub>2</sub>의 분석은 GC에 니켈을 촉매로 한 methanizer를 장착하여 분석하였다. Methanizer를 통과한 CO<sub>2</sub>는 메탄으로 환원되어 chromatogram 상에 분리된다. Calibration은 3개 농도수준의 CO<sub>2</sub> 표준가스(Supelco, USA 및 동아가스, 한국)를 사용하였다.

### 3. 결 과

#### 3.1. 여과담체의 물성 실험

바이오필트의 여과담체는 너무 직경이 작으면 압력저하가 심하게 걸리게 되고, 직경이 너무 크면 상대적으로 표면적이 작아지게 되어 미생물이 고착하여 자랄 공간이 줄어들게 된다. 따라서 적당한 입자의 크기가 필요하다. 문헌에서는 담체의 평균 입경은 약 3 mm가 적당하다고 보고하고 있다. 본 실험에서는 4종류의 담체를 각각 체로 걸러 각 구간에서의 중량을 측정하여 MPD를 구하였다. 체로 담체를 거를 경우, 구간별로 중량 %가 빈도수로 구해진다. 따라서 MPD는 아래 식과 같이 구하였다.

$$MPD = \sum x_i f_i$$

단,  $x_i$ 는 해당 구간에서의 media 평균입경  
 $f_i$ 는  $x_i$ 에 해당하는 크기입자의 중량 퍼센트

실험에 사용된 담체의 MPD는 cork 3.43 mm, lignite 4.58 mm였다. MPD는 제오라이트와 코르크가 적당한 것으로 나타났다. 세라믹은 MPD가 6.69 mm로 다른 담체에 비해 상대적으로 표면적이 작게 나타났다. 담체의 표면적은 곧 미생물이 생장할 수 있는 면적이 되므로 중요하다. 즉, 담체의 표면적이 클수록 그 표면에 더 많은 미생물이 고착하여 생장할 수 있게 되어 좋은 담체라고 볼 수 있다.<sup>6)</sup> 또, 같은 크기의 MPD를 가졌을 때에 담체의 표면적이 클수록 좋은 담체라고 볼 수 있겠다. 담체의 표면적은 입자에 pore가 많을수록 커진다. 바이오필트에서의 좋은 담체는 pore 크기에 영향을 받는다. Pore 반경이 너무 작은 micropore는 미생물이 번식할 수가 없어서 아무리 많아도 소용이 없다. 즉, 좋은 담체는 미생물이 번식할 수 있는 적당한 크기의 macropore를 많이 가져서 이로써 표면적이 큰 담체라는 좀 까다로운 조건을 갖는다. 본 실험에서는 담체의 표면적을 측정하기 위해서 수은-penetration 방법으로 전극 및 전해질 matrix의 기공 특성을 파악하였다. 단위 표면적은 코르크가 19.63 m<sup>2</sup>/g으로 세라믹의 15배 이상 되었다. 다음으로 제오라이트, 리그나이트, 세라믹순이었다. 평균 pore 반경도 코르크가 9850 Å로 가장 커서 제오라이트의 25배였으며, 세라믹의 3배가 되었다. 총 표

면적은 제오라이트가 가장 크고, 리그나이트, 코르크, 세라믹순으로 나타났다. 그러나, 제오라이트는 micropore 가 많아서 바이오필트에는 부적합한 것으로 판단된다. 리그나이트 또한 평균 pore 반경이 작아 바이오필트에는 부적합한 것으로 보인다. 본 실험결과 표면적에 있어서 코르크가 가장 우수한 담체로 보인다. 단위 표면적이 매우 큰 반면, 평균 pore 반경이 가장 커서 미생물이 고착하여 번식하기에 가장 적당하기 때문이다. 세라믹의 경우 MPD가 코르크와 동일하다면 코르크에 견줄 만 할 수도 있겠지만, 본 실험에서는 반응기 내 총 표면적이 11366.5m<sup>2</sup>로 가장 작은 것으로 나타났다.

Table 1. Physical properties of biofilter media

	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Aver. pore radius (Å)	Total porosity (%)
Zeolite	4.30	1.85	394	23.38
Ceramic	1.27	1.79	3149	33.88
Cork	19.63	0.16	9850	87.50
Lignite	2.62	1.31	1574	17.69

#### 3.2. 미생물 순양 및 초기운전

바이오필트를 운전하기 시작하면 미생물이 순양되어 일정한 제거효율을 나타낼 수 있을 때까지 일정시간이 필요하다. 순양기간이란, 바이오필트 담체에 미생물이 고착하고, 오염물질을 대사하여 일정수준 이상 제거할 때까지 걸리는 시간이다. BTX 150ppm의 혼합가스를 체류시간 1분으로 유입한 결과 바이오필트의 운전 초기에는 담체자체로 인한 흡착이 진행되었다. (Fig. 1) 흡착에 의해 BTX가 제거효율은 초기에 90 % 이상을 상회하였다. 다만, 초기 운전방법의 미숙으로 제거효율의 불안정을 보였다. 담체에 의한 흡착은 각 담체의 특성에 따라 일정시간이 지나면 포화상태가 되어 한계에 이른다. 이 현상을 파괴점(breakthrough)이라고 하며, 이 때의 제거효율은 가장 낮다. 본 실험에서는 코르크담체가 운전 13일에 제거효율 56 %로 파괴점에 이르렀다. 파괴점 이후 미생물이 순양 정도에 따라 제거효율은 증가한다. 제거효율이 증가하기 시작해서 일정수준을 유지할 때 비로소 순양이 완료되었다고 본다. 본 실험에서는 코르크담체가 운전 62일에 제거효율 90 % 이상을 보였으며, 이후에도 이를 상회하는 효율을 보여 순양되었음을 확인할 수 있었다. 초기 운전의 미숙함 때문에 순양기간이 지연되었을 것으로 판단되며, 바이오필트 운전의 관리를 잘 할 경우 이 기간은 약 30일로 단축될 수 있을 것이다. 그만큼 바이오필트 운전의 관

리는 중요하다. Phase I을 평가해 보면, 순응에 가장 빨리 도달하였으며, 운전 과부하에 의한 불안정이 가장 작았다. 기존의 담체, 활성탄 경우 미생물 순응 이후의 제거효율은 우수하게 나타났으나, 과피점시점에서 제거효율이 매우 낮았으며, 순응 도달 이전까지의 제거효율은 대부분 80% 미만이었다.

바이오필트가 일단 순응이 되면 운전의 최적 조건을 찾아야 한다. 본 실험에서의 Phase II에서는 BTX 150 ppm에서 EBCT 30초로 운전하는 동안 cork는 90 % 이상의 제거효율을 보였다. 이 제거효율은 약 20일 동안 지속되었으며, 급격한 변화 없이 안정하였다.

### 3.3. BTX 부하량에 따른 제거효율의 비교

바이오필트의 최적 운전조건을 알기 위해서는 BTX 부하량에 따른 각 담체의 최대제거능(elimination capacity)을 알아야 한다. 본 실험에서는 이를 보기 위하여 BTX 부하량에 따른 최대제거능의 변화를 관찰하였다. BTX 부하량에 따른 각 담체의 최대제거능은 2차 곡선의 형태로 나타났다 (Fig. 3). 즉, 일정 수준의 부하량까지 최대제거능도 비례

적으로 증가하다가, 어떤 수준에 도달하면 반비례하면서 최대제거능이 감소하였다. 이 전환점을 담체의 최적 운전조건이라고 볼 수 있겠다. 코르크는 24.3 g/m<sup>2</sup>/hr의 부하량일 때 elimination capacity 17.5 g/m<sup>2</sup>/hr로 관찰되었다.

반응기에서 BTX가 제거되는 것이 미생물에 의한 것인지 담체의 흡착에 의한 것인지 확인하기 위해 간접 지표로써 CO<sub>2</sub> 생성율의 변화를 보았다. 미생물순응이 진행됨에 따라 각 반응기에서의 CO<sub>2</sub>의 생성율도 증가할 것이라고 추정했기 때문이다. CO<sub>2</sub>의 생성율은 순응이 진행됨에 따라 증가하는 경향을 보였다가 어느 시점에 도달하면 일정 수준을 유지하였다. 코르크담체는 30~40 % 정도의 CO<sub>2</sub> 생성율을 보여 미생물에 의한 처리가 가장 활발함을 간접적으로 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

본 실험에서는 제오라이트, 리그나이트, 코르크, 세라믹을 바이오필트 담체로 선정하여 물성실험을 한 결과, 단위 표면적은 코르크가 19.63 m<sup>2</sup>/g으로

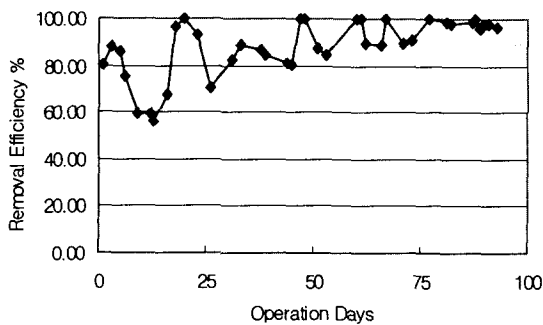


Fig. 1. BTX Removal Efficiency at Phase I (BTX 150 ppm, EBCT 1.0 min).

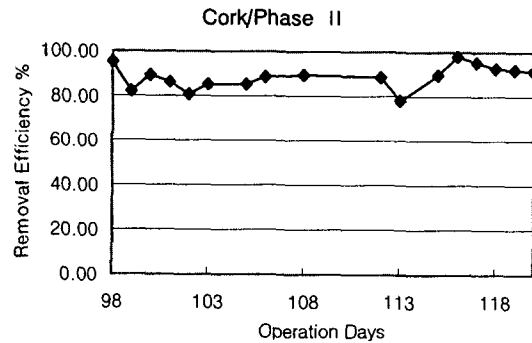


Fig. 2. BTX Removal Efficiency at Phase II (BTX 150 ppm, EBCT 30sec.).

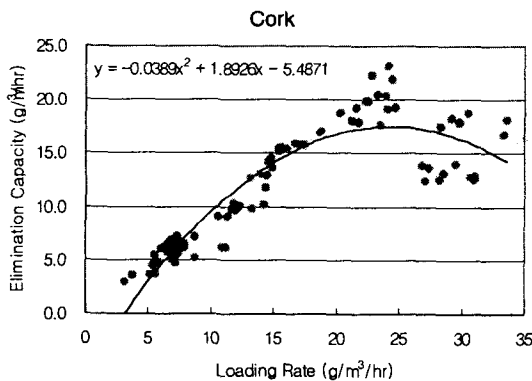


Fig. 3. Loading Rate와 Elimination Capacity.

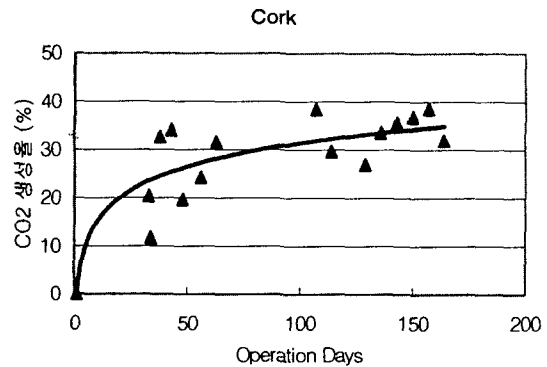


Fig. 4. Produced CO<sub>2</sub> amount of cork biofilter.

세라믹의 15배 이상 되었다. 다음으로 제오라이트, 리그나이트, 세라믹순이었다. 평균 pore 반경도 코르크가 9850 Å로 가장 커서 제오라이트의 25배였으며, 세라믹의 3배가 되었다. 총 표면적은 제오라이트가 가장 크고, 리그나이트, 코르크, 세라믹순으로 나타났다. 그러나, 제오라이트는 micropore 가 많아서 바이오필트에는 부적합한 것으로 판단된다. 리그나이트 또한 평균 pore 반경이 작아 바이오필트에는 부적합한 것으로 보인다. 본 실험결과 표면적에 있어서 코르크가 가장 우수한 단체로 보인다. 150ppm의 BTX(benzene, toluene, xylene)의 혼합 개스를 체류시간 1분으로 운전한 초기에는 코르크 담체가 56%제거효율로 관찰되었으며 이 후 흡착에 의한 제거로 90%이상을 보여 주었다. 미생물 순응이 된 후 제거효율이 일정하게 90%이상으로 안정화를 보였으며, 유입농도를 150ppm과 체류시간 30초로 단축하여도 90%이상의 안정한 제거효율이 관찰되었다. CO<sub>2</sub>의 생성율은 순응이 진행됨에 따라 증가하는 경향을 보였다가 어느 시점에 도달하면 일정 수준을 유지하였다. 코르크담체는 30~40 % 정도의 CO<sub>2</sub>생성율을 보여 미생물순응이 진행됨에 따라 각 반응기에서의 CO<sub>2</sub>의 생성율도 증가하여 생물에 의한 처리가 가장 활발함을 간접적으로 확인할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Brian, A. Pethica, 1980, Microbial and Cell Adhesion in Microbial Adhesion to Surfaces (R.C.W. Berkeley et al Eds.), Ellis Horward Ltd., Chichester.
- 2) Nehal Mohamaed, T. R. Rainier and J. M. Ross, 2000, Novel Experimental Study of Receptor-mediated Bacterial Adhesion Under the Influence of Fluid Shear, Biotech. Bioeng., 68(6), 628-636.
- 3) Chen, J. and B. Koopman, 1997, Effect of Fluorochromes on Bacterial Surface Properties and Interaction with Granular Media, App. Environ. Microbiol., 63(10), 3941-3945.
- 4) Deviny, J. S., M. A. Deshusses, and T. S. Webster : Biofiltration for Air Pollution Control, Lewis Publishers, New York.
- 5) Gayle, P. V., B. F. McNamara, C. M. McGinley, 1992, Bench-Scale Removal of Odor and Volatile Organic Compounds at Composting Facility, Wat. Environ. Res., 64(1), 19-27.
- 6) Brown, A., J. S. Deviny, T. E. Browne, and D. E. Chitwood, 1997, A Review of Treatment Technologies for MTBE in Drinking Water, Proceeding of the ACS 1997 Pacific Conference on Chemistry and Spectroscopy, Anaheim, CA.
- 7) Venkatesh, M., 1997, Control VOCs from Wastewater Systems, Chemical Engineering Progress, 33-38.
- 8) Satou, N., J. Satou, H. Shintani, and K. Okuda, 1988, Adherence of Streptococci to Surface-modified Glass, J. Gen. Microbiol., 134, 1299-1305.
- 9) Abott, A., P. R. Rutter, and R. C. W. Berkeley, 1983, The influence of Ionic Strength, pH and a Protein Layer on the Interaction between Streptococcus mutans and Glass Surfaces, J. Gen. Microbiol., 129, 439-445.
- 10) Flanagan, W. P., 1998, Biodegradation of Dichloromethane in a Granular Activated Carbon Fluidized-Bed Reactor, Wat. Environ. Res. 70(1), 60-66.