

오리나무 열매를 이용한 생물처리장치에서의 톨루엔 가스 처리효율 특성

Characterization of Toluene Vapor Removal Efficiency Using Alnus Firma Fruit in a Biological Treatment Process

공 남 식* · 차 수 길¹⁾ · 서 정 윤
창원대학교 환경공학과, ¹⁾경남보건환경연구원
(2003년 10월 1일 접수, 2003년 11월 26일 채택)

Nam-Shick Kong*, Su-Gil Cha¹⁾ and Jeoung-Yoon Seo
Department of Environmental Engineering, Changwon University
¹⁾*Kyongnam Provincial Government Institute of Health & Environment*

(Received 1 October 2003, accepted 26 November 2003)

Abstract

This study was to examine characteristics of treating toluene vapor, which gets to be problematic due to its harmful carcinogenicity and mass generation from various sources, through a biological treatment facility which is environment-friendly and adopts a high-efficient and low-cost clean technology. In order to identify whether *Alnus Firma Fruit* (AFF) can be used as a media for a bioreactor, its utility and basic operating factors, a study was conducted on pressure drop, supply of nutrient substances and retention time which are operating factors of a biofilter, and eliminating characteristics were compared between AFF and the conventional biological activated carbon (BAC) widely used as filter media. In the case of AFF, the initial microbial deposits was 2.3×10^7 CFU/g dry AFF, which represents the initial microbial density higher than the case of BAC showing 5.5×10^6 CFU/g dry BAC. And it took about 2 weeks to acclimate until its eliminating rate got to be increased over 90%. As a result of comparing pressure loss taking place with the lapse of time between BAC and AFF, after 130 days passed at SV 25 h⁻¹, BAC showed that its eliminating efficiency had a tendency to drop greatly due to a great pressure loss (0.53 → 54.7 mmH₂O/m) caused by an excess of biomass as accumulated. On the other hand, AFF showed that the pressure drop was 0.53 mmH₂O/m, about 2 times as much as the initial pressure loss of 0.4 mmH₂O/m, which represents no great change in the pressure loss, and its eliminating efficiency was also shown to be continuously high. Therefore, when AFF was used as a filler for a biological treatment facility, a biological filter enabling improvement of the purifying efficiency to be promoted could be provided, and moreover, the pressure loss was so small that the filler replacement cycle or the back flushing cycle could be extended. So, even in terms of the operating cost, it was identified to be an economical filler. When an inorganic material was used as a filler, the biofilters performance acted sensitively on whether nutrient substances were supplied or not. In the case of AFF with low adsorptivity, addition of ethyl-alcohol increased the solubility of toluene, and consequently, biodegradation got to be actively

* Corresponding author
Tel : +82-(0)55-211-1543, E-mail: kongns@hanmail.net

made by microbes, and thus, its eliminating rate could be increased. As the flow velocity and the inflow concentration got to be more increased, its eliminating rate got to be lower, and particularly, an increase in the flow velocity made its eliminating rate drop more greatly than an increase in the concentration.

Key words : Toluene vapor, AFF, BAC, Pressure drop, Eliminating efficiency

1. 서 론

경제성장을 목적으로 진행되어 온 산업화는 대기 오염물질을 다량으로 배출하는 산업시설의 양적인 증가를 야기하였으며, 오염물질의 축적으로 인한 여러 가지 환경문제를 제기하고 있다. 또한 대기오염 양상도 경제의 급성장 과정에서 나타나는 스모그, 오존, 미세 먼지, 유해대기오염물질발생 등의 오염 형태로 빠르게 변하고 있으며, 특히 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)의 배출은 자동차 오염의 급증과 유류 및 유기용제의 사용확대로 점차 증가하고 있어 이로 인한 대류권 오존오염, 성층권의 오존층 파괴 및 지구온난화 등 환경 및 건강에 미치는 영향이 우려되어 VOC 관리가 대기질관리의 주요 정책수단으로 대두되고 있다. 일반적으로 VOCs를 제어하는 방법으로 열산화법, 촉매산화법, 흡착법, 흡수법, 산화·알칼리세정법 등의 물리화학적 방법을 들 수 있으나 이러한 기존의 방법들은 대부분 운전비나 유지비가 고비용이거나 낮은 처리효율, 설치면적의 방대함 및 2차 오염물질의 발생 등의 문제점이 발생함에 따라 기존의 결점들을 보완하기 위하여 최근 국내외적으로 환경친화적이면서 고효율, 저비용의 청정기술인 생물학적 처리기술이 활발히 연구되고 있다.

생물학적 방법의 대표적인 처리기술인 biofilter는 저농도 대유량의 경우에 적합한 것으로 이 방법은 1920년대에 하수처리장에서 발생하는 H₂S가스를 처리할 수 있다는 기본개념이 발표된 이래 토양층을 이용한 탈취법이 1957년 미국에서 특허화 되었다. 생물학적처리기술은 미생물막을 가지고 있는 충전물로 채워진 반응기 내부로 오염물질을 통과시켜 오염된 공기가 충전물에 부착되어 있는 미생물에 의해 물과 이산화탄소와 같은 최종산물로 산화분해하는 기술로 기존의 처리기술에 비해 생물학적으로 분해될 수 있는 오염 가스를 보다 실용적이고 저비용으

로 제거할 수 있는 처리기술이다(Sorial *et al.*, 1997).

VOC 제어를 위한 생물학적처리기술에 있어 충전재의 선택은 매우 중요하며 이상적인 충전재로는 압력손실이 작으며 통기성이 양호할 것, 표면적이 크며 수분 보지력이 클 것, 미생물 부착 및 영양소 등 미생물의 서식환경이 우수하며 내구성이 좋을 것, 흡착능이 우수할 것 등을 들 수 있다. Biofilter용 충전재의 재료로서 '80년대 이전에는 토양, loam 등이 사용되었으며, '80년대부터 '90년대 초반까지는 peat, 소나무 껍질, 부숙톱밥, compost, 벚짖 등 유기재료가 많이 사용되었으나, '90년대 중반부터는 다공성 세라믹, 슬래그, 활성탄, 목탄, 플라이에쉬, 섬유상 스폰지, Perlite, Vermiculite 등 무기재료나 합성재료를 많이 사용하는 추세이다. 또한 유기재료와 무기재료를 혼합하여 사용하기도 하는데 이는 무기재료에 부족한 영양소 및 미생물상을 유기재료로부터 보충하거나, 유기재료만 사용하는 경우 자체 탄화분해에 의해 유효용적이 감소하고 압밀로 인한 압력손실이 증가하므로 이를 방지하고 무기재료가 흡착능을 갖는 경우 흡착에 의한 제거효과를 병용하기 위해 Inert Additives로서 무기재료를 사용하기도 한다(박상진, 2001).

본 연구에서는 발암의 유해성과 다양한 발생원에서 대량 발생하여 문제가 되는 toluene을 처리대상으로 선정하였다. 수분 보지력이 크며 일반 유기재료에 비해 강도가 높아 운전기간 경과시 압밀을 연장할 수 있으며 미생물 부착 및 영양소 등 미생물 서식환경이 우수하며 재료 자체에 흡착능이 있어 초기가동시 미생물 순치기간(Acclimation Period)의 문제점을 해결할 수 있는 오리나무 열매(Alnus Firma Fruit : AFF)를 충전재로 사용하였다. Biofilter 충전재로서의 효용성과 기초적인 운전인자들을 파악하기 위하여 biofilter 운전요소인 압력손실, 영양물질 공급, 체류시간 등에 대한 연구를 수행하였으며 filter media로서 많이 사용되고 있는 기존의 생물활성탄과의 제거 특성을 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험장치 및 방법

그림 1은 실험실 규모의 실험장치를 나타낸 것으로 toluene가스는 toluene용액이 담긴 2,000 ml 삼각 플라스크를 일정하게 온도가 유지되는 water bath에 설치한 후 3차까지 유량 조절이 가능하도록 유량조절장치가 설치된 질소 가스 펌페로부터 질소 가스를 미량으로 통과시켰다. 이때 발생하는 toluene가스를 공기 펌페로부터 1차 혼합 후 농도를 희석하였다. 희석된 가스는 다시 1~30 l/min의 용량을 가지고 있는 air mass flow controller를 이용하여 콤프레서 공기와 2차 희석 후 최종적으로 mixing chamber에서 정량적으로 혼합하여 실험농도까지 희석된 toluene 가스를 칼럼 상부로부터 주입하였다.

칼럼은 전체높이가 170 cm, 직경이 10 cm, 충전층의 높이는 25 cm로 3단으로 설치하였으며 stainless-steel로 제작하였다. 충전층 각 부분의 중앙부에 반응기 내의 가스 및 시료를 채취할 수 있는 sampling port를 각각 설치하였으며, 가스희석장치를 일정한 온도가 유지되는 hot plate 위에 설치 및 연결라인을 heating band를 감아서 휘발된 toluene이 다시 응축

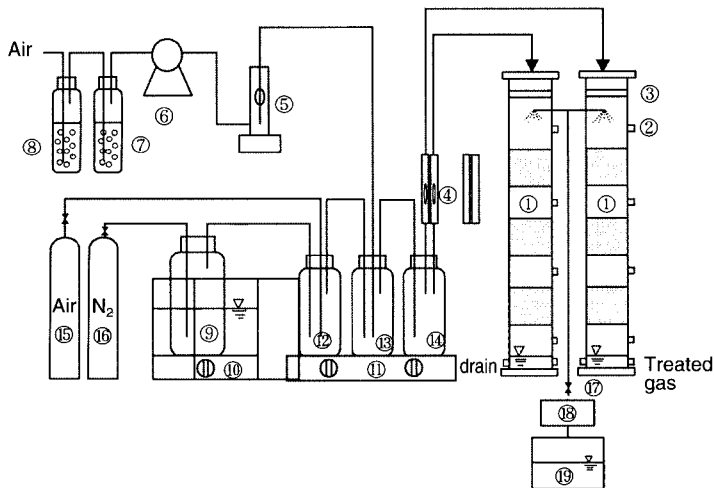
되는 것을 방지하였다. 한편, 반응조의 온도 조절은 전자식온도조절장치를 부착하여 조절하였으며 유입되는 공기는 응축에 의한 공기유량계의 일정한 유입 속도의 저해를 막기 위해 수분을 완전히 제거하였으며, 칼럼 유입구에 확산장치(distributor)를 설치하여 유입가스가 고르게 분산될 수 있도록 설계하였다. 영양물질은 time controller가 부착된 master flux pump를 이용하여 분사노즐을 통하여 칼럼 상부로부터 공급하였으며 유입되는 CO₂농도를 최소화하기 위해 soda lime (Ba(OH)₂)을 통과시켰다.

최적 운전인자 결정을 위한 batch 연구결과 오리나무 열매의 경우 온도 32°C, 수분 65%, pH 7~8일 때 효과적이었으며, 생물활성탄의 경우 강(강신목, 1996)의 연구결과에서 나타난 온도 32°C, 수분 32%, pH 7~8운전조건을 이용하여 실험하였다.

2.2 충전 재료

2.2.1 오리나무 열매 (Alnus Firma Fruit : AFF)

오리나무 열매는 수돗물에 5일 정도 담구어 이물질 및 색소 등을 제거한 후 초순수로 3회 세척하였다. 105°C 건조로에서 24시간 건조 및 350°C의 회화로에서 20분간 탄화시켜 물리적 흡착능 향상 및 다



① Bio-reactor, ② Gas sampling port, ③ Gas distributor, ④, ⑤ Gas flow meter, ⑥ Air pump, ⑦ Soda, ⑧ Silica gel, ⑨ Toluene contained flask, ⑩ Water bath, ⑪ Hot plate, ⑫ The first mixing chamber, ⑬ The second mixing chamber, ⑭ The third mixing chamber, ⑮ Air gas cylinder, ⑯ Nitrogen gas cylinder, ⑰ Check valve, ⑱ Nutrient feed control system, ⑲ Nutrient feed

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

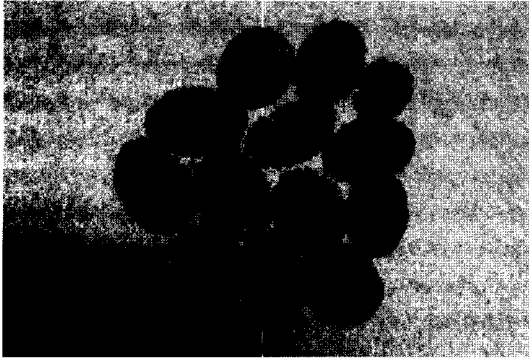


Fig. 2. Photograph of *Alnus Firma* Fruit.

Table 1. Physical properties of *Alnus Firma* Fruit.

| | |
|---|---------|
| Initial pH | 6.5 |
| Water content (%) | 87 |
| Density (g/cm ³) | 1.39 |
| Length (cm) | 1.3~2.7 |
| Diameter | 1.2~1.7 |
| Specific surface area (m ² /g) | 0.8 |
| Pore volume (cm ³ /g) | 0.006 |
| Initial load force (kg) | 2.34 |
| C/N ratio | 30.1 |

공성, 표면적을 크게 하여 미생물의 부착량이 향상되도록 하였다. AFF의 경우 BAC에 비해 미세기공, 표면적 등은 낮으나 다량의 포(苞)가 부착되어 있어 초기 미생물 부착량은 2.3×10^7 CFU/g dry로 생물활성탄의 5.5×10^6 CFU/g dry에 비해 초기 미생물 밀도가 높게 나타났다. 그림 2에 AFF 충전재의 실물을 표 1은 물리적 특성을 나타내었다.

2.2.2 생물활성탄 (Biological activated carbon : BAC)

본 실험에 사용한 활성탄은 삼천리산업에서 야자각을 이용하여 제조한 가스 제거용 입상활성탄(Granular Activated Carbon)으로 35°C의 항온 조건에서 건조한 후 표준체를 이용하여 4~8 mesh 크기를 초순수로 3회 세척하여 세공내의 미분을 제거하였으며 105°C에서 24시간 건조하여 사용하였다.

2.3 미생물 접종

충진재에 접종한 미생물은 비교적 휘발성 성분이 많은 인근 정유공장의 포기조 반송오니에 toluene을 생육에 이용하는 것으로 알려진 *Pseudomonas putida*

Table 2. Composition of nutrient solution supplied to the biofilter.

| Solution compounds | Concentration (mg/L) |
|---------------------------------------|----------------------|
| K ₂ HPO ₄ | 540 |
| KH ₂ PO ₄ | 440 |
| KNO ₃ | 2,260 |
| FeSO ₄ | 0.13 |
| MgSO ₄ · 7H ₂ O | 63 |
| CaCl ₂ · 2H ₂ O | 2.5 |

F1 (Anja Lehning *et al.*, 1997)균주를 Tryptic Soy Broth (TSB, Difco, USA)배지에 배양한 후 30% (v/v) 혼합하였으며, 충전재를 넣고 실온에서 영양물질과 톨루엔이 포함되지 않은 외부 공기를 공급시켜 1주일 정도 고정화시켰다. 초기 충전재에 생성된 미생물막에 포함된 미생물의 균수 측정을 위하여 Colony Forming Unit (CFU)방법을 사용하였다. 이를 위하여 반응조에 충전진 여재 5g를 취하여 45 ml 멸균된 증류수를 가하고 300 rpm에서 5분간 Homogenizer를 운전하여 균일화한 후 적절히 희석하여 Plate Count Agar (PCA, Difco, USA) 평판배지에 도말한다. 그리고 일주일동안 30°C에서 배양한 후에 colony수를 세었다.

2.4 영양물질

영양물질의 조성은 표 2와 같으며 time controller를 이용하여 36 ml/hr로 1일 약 860 ml씩 공급하였다.

2.5 분석방법

Toluene의 분석은 각 sampling port에서 250 µl gas tight syringe (Hamilton Co)를 이용하여 toluene가스를 채취하였으며 FID가 부착된 GC (Finnigan 9001, USA)를 사용하였다. 칼럼은 DB-624 (I.D 0.53 mm × 30 m, film thickness 3 µm), carrier gas (He) 50 ml/min, 산소와 수소는 각각 140 kPa, 칼럼온도는 45~150°C 범위의 승온조건에서 분석하였다. 또한, CO₂의 측정에는 검지관 (Gastec)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 연속운전실험결과

그림 3에 생물여과기의 운전시간에 따른 톨루엔

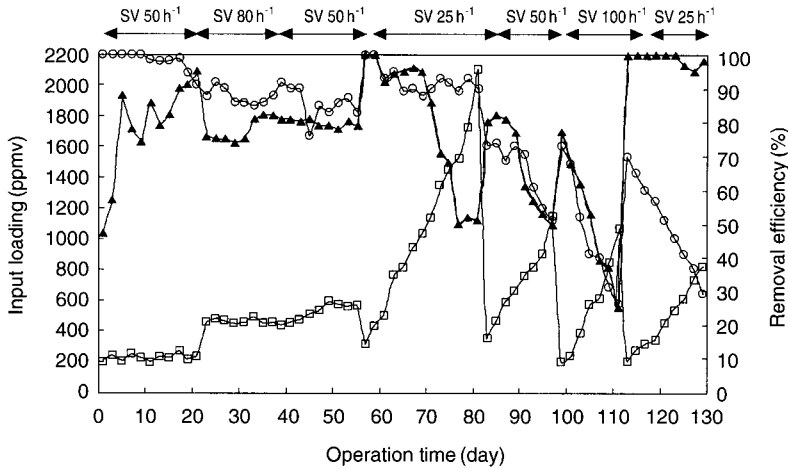


Fig. 3. Toluene removal efficiency of the biofilter during operation (□ : Inlet concentration, ○ : Removal rate of BAC, ▲ : Removal rate of AFF).

분해율의 변화를 나타내었다. 실험은 공탑속도, SV (Space velocity) 25~100 h⁻¹까지 변화시키면서 유입농도 200~2,103 ppmv, 유입부하량 21~449.3 g/m³·hr의 범위에서 130일간 실시하였다.

운전 21일까지 SV 50 h⁻¹, 평균 유입농도 220 ppmv, 부하량 1.7 kg COD/m³·day로 하였을 때 AFF의 경우 운전 초기 2주 동안 낮은 분해율(45~80%)을 가지는 적응기(acclimation period)가 나타났으나 그 후엔 처리효율이 90% 이상 현저하게 증가하는 경향을 보여 미생물이 toluene에 잘 순화된 것을 보여주었다. 미생물의 적응이 완료되었다고 판단된 22일부터 43일까지 SV 80 h⁻¹, 유입농도 450 ppmv의 spike test를 실시하였을 때 제거율이 75~83%로 다소 떨어짐으로써 미생물이 높은 농도에 대한 적응이 되지 않았거나, 공기유량의 증가에 따른 toluene 체류시간의 감소 및 toluene loading rate의 증가로 인해 유입가스 내 toluene이 biofilter의 shell side로 흡수되지 못하고 밖으로 배출됨으로써 제거효율이 떨어진 것으로 판단된다. 운전시간 경과에 대한 유입 부하량 변화에 따른 제거특성을 조사한 결과 운전 57일부터 SV 25 h⁻¹, 부하량 32~85.4 g/m³·hr(310~820 ppmv)로 변화시켰을 때 toluene의 배출농도는 0~41 ppmv으로 제거효율 96% 이상의 양호한 처리효율을 보였으나, 동일한 조건에서 121일 이후 제거효율 또한 95% 이상을 보여 AFF의 경우 시간이 경과함에 따라 제거

효율의 감소는 나타나지 않았다. 생물활성탄(biological activated carbon)공정은 유기물질의 흡착 및 생물처리공정이 결합된 것이다. 생물활성탄의 기능은 초기에는 흡착이 우세하며 시간이 지날수록 흡착능은 포화되는 반면, 용존산소가 충분하면 호기성박테리아가 증식하여 생분해가 효과적이게 된다. BAC를 충전제로 이용한 경우 운전 21일까지 SV 50 h⁻¹, 평균 유입농도 220 ppmv에서 제거율이 98% 이상 유지하였으며 SV 80 h⁻¹, 유입농도 평균 450 ppmv의 spike test를 실시하였을 때에도 제거율이 85~92%로 AFF에 비해 평균 10% 이상 높게 나타났다.

운전 57일부터 공탑속도 SV 25 h⁻¹에서 부하량을 220 g/m³·hr(2,103 ppmv)까지 급격히 상승시키는 2차 spike test를 실시하였을 때 AFF의 경우 1,200 ppmv부터 제거효율이 낮아져 51.3%까지 떨어짐으로써 biofilter 내부의 미생물들이 고농도에 적응이 되지 않은 것으로 판단되었다. BAC는 AFF와는 달리 2,103 ppmv의 높은 농도에서도 양호한 처리효율(90.4% 이상)을 보였으나 유입농도 2,103 ppmv에서 CO₂를 측정된 결과 AFF는 오히려 CO₂발생량이 5,370 ppm으로 BAC 3,260 ppm의 1.6배 더 많이 발생되었다. 일반적으로 생물처리장치에서 제거된 유기물 총량은 충전제 흡착량, 미생물 분해에 의한 미생물로의 전환 및 CO₂ 발생량 등의 합으로 추정 가능하며 단지 CO₂발생량만으로 분해과정에서의

기질의 제거를 추정하기엔 다소 어려움이 있으나 AFF의 경우 흡착에 의한 제거가, AFF는 미생물에 의한 분해가 더 활발한 것으로 사료된다.

3.2 압력손실 증가와 제거율과의 관계

시간에 따른 제거효율을 조사한 결과 AFF를 충전재로 이용한 경우 운전경과 60일째, 공탑속도 SV 25 h⁻¹에서 유입농도 증가에 따라 제거효율은 감소하는 경향을 보였으나 110일째부터 시간이 경과함에 따라 부하량 변동이 있어도 제거효율은 큰 변화없이 안정된 값을 보였다. BAC의 경우 운전 60일 SV 25 h⁻¹, 유입농도 1,000 ppmv에서 제거효율이 90% 이상 나타났으나 운전 110일부터 70%까지 제거율이 감소하기 시작하여 유입농도 증가에 따라 제거율은 급격히 감소하여 800 ppmv에선 29%까지 감소하였다(그림 3 참조). 정상상태에서 BAC의 제거율이 AFF에 비해 짧은 기간동안 현저하게 저하된 것은 유입농도 및 유속의 증가에 따른 활성탄의 파과시간이 빠르게 진행된 이유도 있겠지만, 2,000 ppmv 이상의 고농도 toluene 유입으로 biomass 양이 급속히 증식됨에 따라 활성탄의 미세기공의 폐쇄로 칼럼내부에서 channel이 형성되어 공기공급이 균질하게 공급되지 않아 toluene이 미생물막과 접촉하는 시간이 감소하였기 때문으로 판단된다(Yang and Allen, 1994). 운전시간 경과에 따른 BAC와 AFF의 압력손실을 비교한 결과 공간속도 25 h⁻¹에서 AFF의 경우 130일 경과 후 압력손실이 초기 압력손실 0.27 mmH₂O/m의 약 2배 가량 높은 0.53 mmH₂O/m로 큰 변화가 없었다. BAC는 초기 압력손실 0.53 mmH₂O/m의 약 103배 높은 54.7 mmH₂O/m로 나타나 AFF를 충전재로 사용시 BAC에 비하여 압력손실이 훨씬 적게 걸리고 있음을 알 수 있었다(그림 4 참조). 따라서 AFF를 충전재로 사용시 압력손실이 적어 충전재의 교체나 역세정 주기를 연장할 수 있으며 Blower용량을 크게 감소시킬 수 있을 것으로 보여 운전비용면에서도 아주 경제적인 충전재인 것으로 조사되었다.

3.3 SEM 분석

SEM 분석은 biofilter 내의 미생물 성장 형태를 보여주는 중요하고도 결정적인 단서가 될 수 있다. Biofilter내 충전재에 성장하는 미생물을 알아보기 위해 운전 4개월 후 시료 채취구에서 충전재를 채취

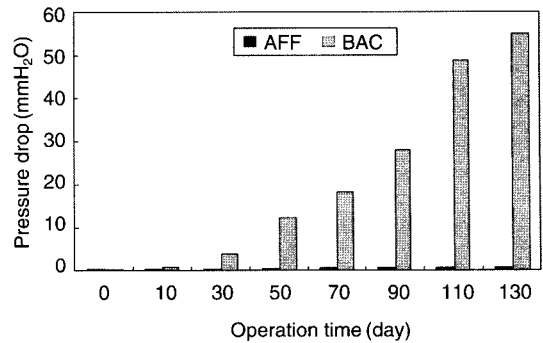


Fig. 4. Pressure drop during operation time.

하여 전처리 한 후 같은 배율로 촬영한 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림(A)와 (C)는 미생물이 존재하지 않은 활성탄 및 오리나무 열매 자체를 보여주고 있으며 다공성만 눈에 띄게 나타나 있는 반면, (B)와 (D)는 높은 미생물의 밀도가 여재 표면을 덮고 있는 모습을 나타내고 있으며 BAC 및 AFF를 충전재로 사용시 표면과 다공성 내부에 미생물들이 성장하거나 부착에 적합한 것으로 조사되었다.

그림 6에 생물처리장치의 가동시간에 따른 충전재에 고정화된 균체의 수를 로그 값으로 나타내었다. 시료는 약 15일 단위로 bed length 상부, 중간부, 하부의 시료 주입구에서 일정량 채취하여 혼합한 후 Colony Forming Unit (CFU)방법을 사용하여 균수를 측정하였다. 그림 6에서 보듯이 주기적으로 세균수를 측정할 결과 적응기간 없이 운전 초기부터 대수성장기에 이르러 약 70일까지 최대 성장 속도를 보였으며, 70일 이후부터는 어느정도 성장이 둔화되는 일정한 정체기를 보였다. 고정화된 충전재에서의 총균수는 AFF가 BAC에 비해 지속적으로 높게 나타났다.

3.4 영양물질 공급과 제거율과의 관계

충전재가 무기성 재료의 경우 영양물질의 공급은 전체 biofilter의 제거효율을 좌우할 수 있는 매우 중요한 요소이다. 영양분 공급이 제거효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 실험 개시 후 90일부터 94일까지 영양분이 없는 물만을 공급하였다. 영양분 공급을 중단한 기간동안 AFF의 경우 제거효율이 95%에서 80%로 약간 낮아졌으나 BAC는 영양분 공급을 중단했을 때 제거율이 91%에서 31.7%까지 급격히

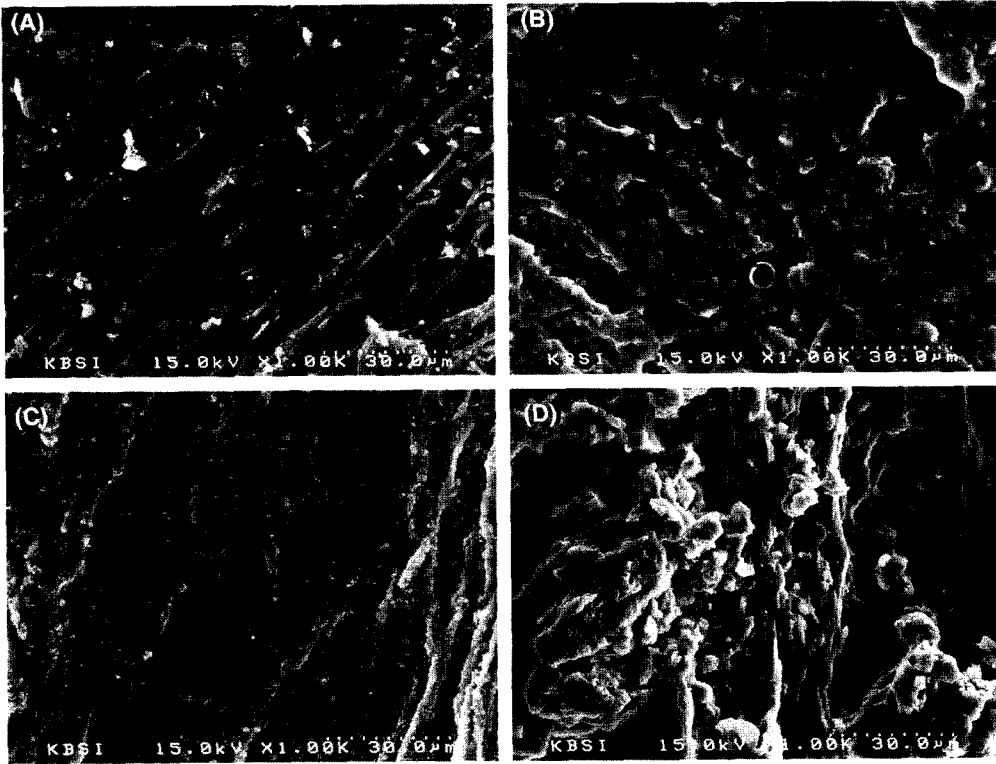


Fig. 5. Scanning electron micrograph photographs of support carriers. (A) : AC without microorganisms (Initial State), (B) : AC coated with microorganisms (After 120 days operation), (C) : AFF without microorganisms (Initial State), (D) : AFF coated with microorganisms (After 120 days operation)

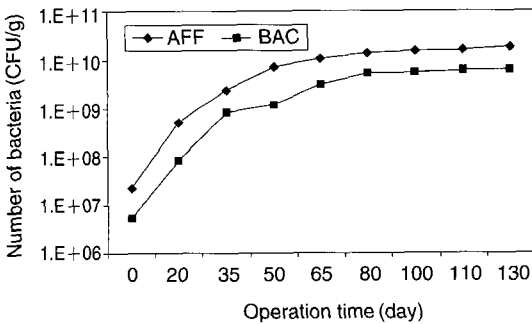


Fig. 6. Number of bacteria in the biofilter during operation.

감소하였다. 영양분 공급을 다시 재개한 95일차부터 AFF는 다시 제거율이 93% 이상을 유지하였으나 BAC는 제거율이 영양물질 공급 중단 전보다 다소 낮았으나 83% 이상을 유지함으로써 영양분의 공급여

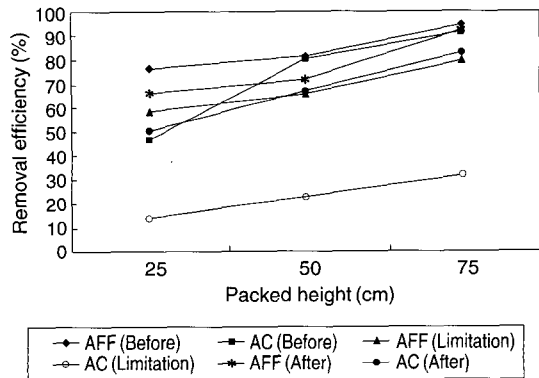


Fig. 7. Removal efficiency along the length of the biofilter.

부는 무기성재료를 충전재로 이용시 biofilter의 성능에 민감하게 작용하는 것으로 나타났다(그림 7 참조).

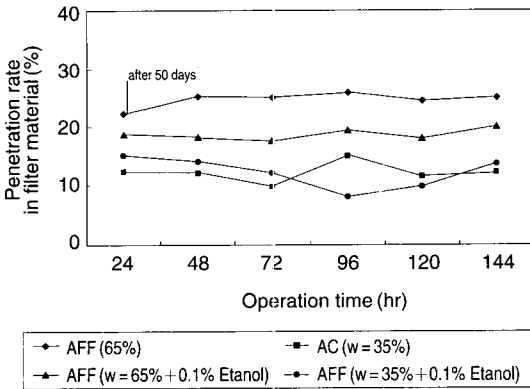


Fig. 8. Penetration rate for toluene with respect to operating time.

3.5 에틸알콜 첨가에 따른 투과율

일반적으로 수분을 공급한 조건에서는 toluene 가스가 물에 대한 용해도가 낮아 안정하기 때문에 흡수과정은 느리게 진행되어진다. 따라서 톨루엔의 물리적 특성상 에틸알콜에 대한 용해도가 높은 성질을 이용하여 공급되는 수분에 에틸알콜을 첨가하여 기질의 흡수현상을 유도함으로써 제거율을 높일 수 있다. 운전 50일 후 에틸알콜 첨가에 따른 toluene 투과율을 조사한 결과를 그림 8에 나타내었다. 기질에 대한 흡착능이 우수한 BAC는 에틸알콜 첨가 전후 투과율의 큰 변화는 볼 수 없었으나, AFF의 경우 0.1%의 에틸알콜을 첨가함에 따라 65%의 순수한 흡수율의 조건보다 투과율이 1.3배 감소하였다. 이 결과에서 기질에 대한 흡착능이 다소 낮은 AFF를 충전재로 사용시 toluene가스가 에틸알콜에 거의 용해되는 특성을 이용하여 흡수반응을 촉진시킴으로써 제거율을 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다.

3.6 Biofilter 높이별 농도 분포 및 CO₂ 발생량

Biofilter에 septum이 연결된 시료 채취구를 설치하여 gas tight syringe를 직접 이용해 높이에 따른 잔류 톨루엔 농도를 측정된 결과를 그림 9에 나타내었다. BAC 및 AFF를 충전한 반응조 모두 출구쪽에 가까울수록 농도가 감소하였으며 유입농도 400 ppm에서 95% 이상 제거율을 보였다. BAC는 25 cm에서 60% 이상이 제거된 반면 AFF의 경우 140 ppm으로

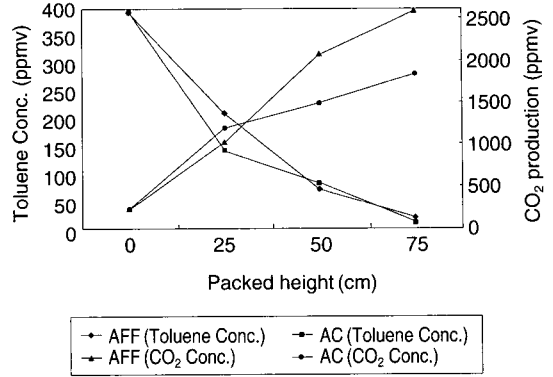


Fig. 9. Toluene concentration and CO₂ production according to biofilter height.

65% 이상이 25 cm 아래 높이에서 생분해되는 것을 알 수 있었다.

CO₂는 물과 함께 미생물에 의한 톨루엔 산화의 산물로 이를 정량화 함으로써 균체수의 증감과 활성화 정도를 추정할 수 있다. CO₂는 반대로 유출구에 가까울수록 높은 농도를 보였으며, 이는 biofilter 내에서 미생물에 의해 생분해가 일어나 톨루엔 농도가 출구에 가까울수록 감소하는 것을 알 수 있다.

유출구에서의 각각의 충전재에 대한 CO₂ 농도를 비교한 결과 AFF의 경우 전체 제거효율이 95%로 활성탄 제거효율 97%에 비해 다소 낮았으나 CO₂ 발생량이 2,580 ppm으로 활성탄 1,840 ppm의 1.4배로 더 많이 발생되어 톨루엔의 미생물에 의한 분해가 더 활발한 것으로 나타났다.

3.7 처리용량 증가에 대한 영향

그림 10은 biofilter가 정상상태에 도달했다고 판단되는 60일차 이후에 유입용량 즉 공탑속도(SV)와 toluene의 유입농도 증가에 따른 제거율 변화를 나타낸 것이다. 제거효율은 풍량과 유입농도의 증가에 따라서 BAC 및 AFF 모두 감소하였으며 유사한 경향을 보였다. 그림 10에서 보는 바와 같이 공기의 유량을 2.5 l/min로 하였을 때 BAC 및 AFF 모두 유입농도 증가에 따른 제거효율의 큰 변화는 없었으나, 유속이 높아질수록 농도증가에 대한 영향을 많이 받아 제거효율은 크게 감소하였다.

약 200 ppm의 저농도에서는 유속이 SV 25 h⁻¹에서

Table 3. Some reported elimination for organic media

| Compound | Packing material | Inlet gas concentration (ppmv) | Elimination capacity ($\text{gm}^{-3} \text{h}^{-1}$) | Reference |
|----------------|------------------|--------------------------------|---|-----------------------------|
| Toluene | Compost | 300 | 20 | Serial <i>et al.</i> (1997) |
| Toluene | Soil | 1200~2500 | 1.73 | " |
| Toluene | Compost | 50 | 11.6 | " |
| Toluene | Peat | - | 25 | Smith <i>et al.</i> (1996) |
| Acetone | Compost | 500~800 | 40 | Serial <i>et al.</i> (1997) |
| Trimethylamine | Compost | 78~841 | 140 | Tang <i>et al.</i> (1996) |

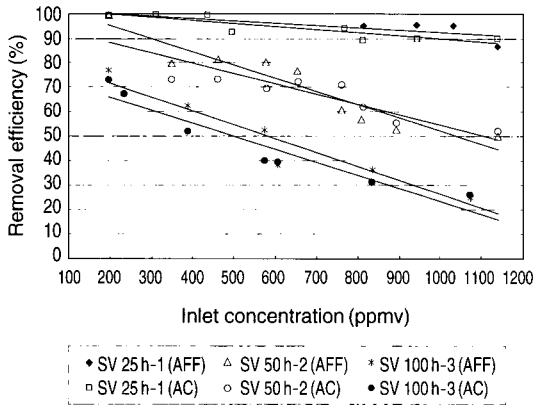


Fig. 10. Toluene removal efficiency as functions of gas flow rate and toluene concentration.

SV 50 h^{-1} 로 2배 증가함에 따라 BAC와 AFF의 제거율이 각각 100%에서 98.5%, 99.6%로 큰 변화가 없었으나, 약 1,100 ppm의 고농도에서 풍향을 SV 25 h^{-1} 에서 SV 50 h^{-1} 로 2배 증가하였을 경우엔 BAC 및 AFF의 제거율은 89.9%, 86.4%에서 51.5%, 50.1%로 각각 38.4%, 36.3% 크게 감소하였다.

Chung *et al.* (1996)의 H_2S 를 대상으로한 실험에서 농도의 증가보다도 풍향의 증가가 제거효율의 감소에 큰 영향을 미쳤으며 이는 미생물의 활성이 제한된 것이 아니고 미생물막으로 toluene의 확산이 제한되는 diffusion limitation의 결과로 해석된다(Yang and Allen, 1994).

3.8 최대제거부하량

최대제거부하량(maximum elimination capacity)은 미생물이 저해를 받지 않고 제거할 수 있는 유입부하량을 말하며 이 최대제거부하량 이상의 농도에서는 제거가 되지 않는 오염공기는 biofilter 외부로 배

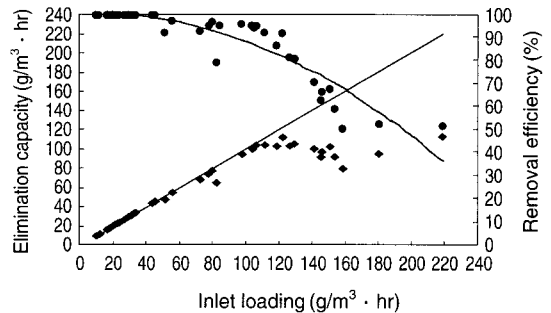


Fig. 11. Determination of maximum elimination capacity of AFF Biofilter (■ : Elimination capacity, ● : Removal rate).

출되게 된다. 그러므로 biofilter가 완전히 제거할 수 있는 유입농도를 찾아내는 일은 중요하며 이는 biofilter 성능평가 및 설계 및 운전에 가장 중요한 요소중의 하나이다. 본 실험에 의해서 구해진 AFF의 최대 제거부하량은 약 $104.0 \text{ g/m}^3 \cdot \text{hr}$ 이며 이 이상의 농도에서는 제거율이 현저하게 감소됨을 알 수 있다. 몇몇 연구자들에 의해서 연구된 최대제거부하량은 표 3에 나타낸 바와 같다.

4. 결 론

본 연구는 오리나무 열매를 생물학적 충전제로 사용하여 휘발성유기화합물 중 톨루엔의 제거특성과 처리효율 등을 조사하였다. 기존의 생물활성탄을 사용하여 처리효율을 비교하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 오리나무 열매의 경우 생물활성탄에 비해 미세기공, 표면적 등은 낮으나 다량의 포(苞)가 부착되어 있어 초기 미생물 부착량이 $2.3 \times 10^7 \text{ CFU/g dry AFF}$ 로 생물활성탄의 $5.5 \times 10^6 \text{ CFU/g dry BAC}$ 에 비해

초기 미생물 밀도가 높게 나타났으며, 생물활성탄이 일정시간 경과 후 제거율이 감소하는 경향이 있는 반면 오리나무의 경우 제거율이 지속적으로 높게 나타나 생물처리장치의 충진재로 사용시 정화효율의 향상을 도모할 수 있는 생물여상을 제공할 수 있었다.

2. 오리나무 열매를 충진재로 사용시 운전 초기 2주 동안은 낮은 분해율(45~80%)을 가지는 적응기(acclimation period)가 나타났으나 그 후엔 처리효율이 90% 이상 현저하게 증가하는 경향을 보여 미생물이 톨루엔에 대한 순응기간은 약 2주 정도 소요됨을 알 수 있었다.

3. 운전시간 경과에 따른 압력손실을 비교한 결과 운전 130일 경과 후 오리나무 충진재의 경우 압력손실의 큰 변화가 없었으며 제거효율 또한 지속적으로 높게 나타났으나, 생물활성탄의 경우 고농도의 톨루엔이 지속적으로 유입되면서 과량의 biomass가 축적되어 높은 압력손실의 발생으로 제거효율이 크게 떨어지는 경향을 보였다.

4. 영양물질의 공급을 중단한 기간동안 생물활성탄의 경우 제거효율이 크게 떨어졌으나 오리나무 충진재는 큰 변화없이 높게 나타났으며 영양물질의 공급여부는 무기성재료를 충진재로 사용할 경우 biofilter의 성능에 민감하게 작용하는 것으로 나타났다.

5. 활성탄에 비해 기질에 대한 흡착능이 낮은 오리나무 열매를 충진재로 사용시 에틸알콜을 첨가함으로써 용해도의 증가로 미생물에 의한 산화분해가 활발하게 일어나 제거율을 높일 수 있었다.

6. biofilter의 제거효율은 유속과 유입농도가 높아질수록 제거율이 저하되었다. 농도의 증가보다 유속의 증가에 의해서 제거율이 큰 폭으로 감소하였으며 이는 미생물막 내부로 톨루엔의 확산이 제한되는 diffusion limitation의 결과로 해석된다.

참 고 문 헌

- 강신목(1999) 생물활성탄과 부식토를 이용한 톨루엔 가스 제거, 동아대학교 박사학위논문
- 김종오, 이우범(2001) Biofilter에 의한 Benzene 가스의 처리, 대한환경공학회지, 23(5), 831-838.
- 박상곤(1999) 흡착법을 이용한 공기 중 휘발성유기화합물의 측정방법론 평가 및 현장적 용에 관한 연구, 영남대학교 박사학위논문.
- 박상진(2001) 악취 및 VOCs 제거를 위한 G-7 Biofilter의 개발 및 실용화 사례, 첨단환 경기술, 10-23.
- 염승호, 최석순(1998) Klebsiella gr.47을 이용한 생물학적 폐수처리에서 BTX 분해 특성, 한국환경과학회지, 7(3), 393-400.
- 임재신(2001) Biological Trickling Filter를 이용한 VOCs 처리에 있어서 공기병용 역세 척에 의한 잉여미생물 제거, 한국과학기술원 박사학위논문.
- 福山 丈二(1999) 充積塔式生物脫臭法によるトルエン臭氣の除去. J. Oder Research and Eng., 30(4), 202-208.
- 山下 茂樹, 北川 政美(1999) 生物處理裝置による排ガス中トルエンの分解, J. Oder Research and Eng., 30(4), 197-201.
- 太田口和久 高山(1999) トルエン生分解反應特性の評價. J. Oder Research and Eng., 30(4), 209-213.
- Altaf, H. Wani, Richard M.R., Branion, and Anthony K. Lau (1997) A Promising and cost-effective control technology for odors, VOCs and air toxics, J. Environ. Sci. Health, A32(7), 2027-2055.
- Lehning, A., U. Fock, R.M. Wittich, K.N. Timmis, and D.H. Pieper (1997) Metabolism of chlorotoluenes by *Burkholderia* sp. strain PS12 and toluene dioxygenase of *Pseudomonas putida* F1: Evidence for monooxygenation by toluene and chlorobenzene dioxygenase, Appp.Microbiol., 5, 1974-1979
- Chou, Ming-Shean and Feh-Loong Wu (1999) Treatment of toluene in an air stream by biotrickling filter packed with slags, J. Air & Waste Manage. Assoc., 49, 386-398.
- Chung, Y.C., C. Huang, and C.T. Tseng (1996) Operation optimization of Thiobacillus thioparus CH11 biofilter for hydrogen sulfide removal, J. Biotechnology, 52, 31-38.
- George A. Sorial, Francis L. Smith, Makram T. Suidan, and Pratim Biswas (1995) Evaluation of trickle bed biofilter media for toluene removal, J. Air & Waste Manage. Assoc., 45, 801-810
- Kirchner, K., U. Schlachter, and H.J. Rehm (1989) Biological purification of exhaust air using fixed bacterial monocultures, Appl Micro Biotechnol, 31, 629-632
- Ottengraf, S.S.P. and A.H.C. Van den Oever (1983) Kinetics of organic removal from waste gases with a biological filter, Biotechnol. Bioeng., 25, 3089
- Sorial, G.A. and F.L. Smith, M.T. (1997) Evaluation of trickle bed air biofilter performance for BTEX remo-

- val, J. Environmental Engineering, 6, 530-537.
- Van Langenhove, H., E. Wuyts and N. Schamp (1986) Elimination of hydrogen sulfide from odorous air by a wood bark biofilter, Wat. Res., 20, 1471-1476.
- Yang, Y. and E.R. Allen (1994) Biofiltration control of hydrogen sulfide, J. Air & Waste Manage. Assoc., 47, 37-48.