

폐타이어칩 충전형 바이오 필터에 의한 Trimethylamine 제거

박헌주 · 김창균[†]

인하대학교 환경공학과

(2008년 3월 31일 접수, 2008년 7월 9일 채택)

Biodeodorization of Trimethylamine by Biofilter Packed with Waste Tire-Chips

Hun-Ju Park · Chang-Gyun Kim[†]

Department of Environmental Engineering, Inha University

ABSTRACT : This study was conducted to investigate removal characteristics of gaseous trimethylamine(TMA) through biofilter packed with waste tire-chips. The sludge in this experiment was collected from an activated sludge operated in a wastewater treatment facility treating malodorous pollutants. The nominal amount of collected sludge was inoculated through packing materials in the filter. The removal efficiencies for varying concentrations and SVs(Space velocity) were assessed based on TMA, COD_{Cr}, NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, NH₄⁺-N and EPS(Extracellular Polymeric Substances) in leachate, since biofilter had been steady-stately operated. The influent concentration of 10 ppm of TMA was removed to approximately 95% regardless of changing SV at 120 and 180 hr⁻¹, but it was lowered to 80 to 90% at SV 240 hr⁻¹. As influent concentration was gradually increased from 5 to 55 ppm, the removal efficiencies of TMA were initially high for 95% in the range of 5 to 10 ppm, but lowered to 80% for 10 to 30 ppm. As a part of kinetic study for TMA decomposition, V_m(maximum substrate removal rate) and K_s(substrate infinity coefficient) were 14.3 g · m⁻³ · h⁻¹ and 0.043 g · m⁻³, respectively while adapted period was shown in the range of 100 to 150 hr. Also, the EPS concentration was consistently observed from the leachate showing 100 to 200 ppm, which indicates that biofilm has been continuously formed and sustained throughout tire-chips packed reactor.

Key Words : Biofilter, Biofilm, Trimethylamine, Biodeodorization, Tire-chips

요약 : 본 연구에서는 파쇄된 타이어칩을 담체로 충전한 biofilter를 이용하여 악취의 원인 물질인 trimethylamine(TMA)의 제거특성을 실험하였다. 실험에서 사용된 미생물은 S 수탁폐수 처리업체에서 채취한 활성슬러지를 순용 배양 하였으며, peristatic pump를 이용하여 20일간 바이오필터의 담체에 순환시키면서 접종 하였다. Biofilter의 안정화를 확인한 후 유입 농도와 공간속도를 변화시켜 처리효율을 측정하였으며, 침출수중의 액상 TMA, COD_{Cr}, NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, NH₄⁺-N, EPS(Extracellular Polymeric Substances)를 측정하여 생물학적인 영향과 처리효율에 대해 평가하였다. TMA의 유입농도를 약 10 ppm의 범위로 고정하고 SV(space velocity)를 120 hr⁻¹에서 240 hr⁻¹까지 증가시켜 TMA의 제거효율을 검토한 결과 120, 180 hr⁻¹에서는 95% 이상, SV 240 hr⁻¹에서는 최대 90%, 최소 80%의 제거효율을 얻어 최적 제거 공간 속도는 180 hr⁻¹임을 확인 할 수 있었다. 또한, SV를 180 hr⁻¹, 유입농도를 5~55 ppm까지 단계적으로 증가시켜 TMA의 제거효율을 검토한 결과 유입농도 10 ppm까지는 95%, 유입농도 10~30 ppm에서는 80%의 제거율을 보임을 알 수 있었고, 유입농도 40 ppm 이상에서는 제거효율이 급격히 감소하는 경향을 보여 TMA에 대한 임계 최대 제거 농도는 40 ppm임을 확인 할 수 있었다. Kinetic analysis를 통해 얻은 TMA의 최대 제거 속도(V_m)와 기질친화상수(K_s)는 각각 14.3 g · m⁻³ · h⁻¹과 0.043 g · m⁻³로 나타났으며, 충격부하에 대한 미생물의 순용 기간은 100~150 hr 정도로 나타났다. 또한, 침출수중의 EPS 농도가 100~200 ppm의 범위에서 지속적으로 측정되어 반응기내에서 생물막이 지속적으로 생성되어 있음을 확인 할 수 있었다.

주제어 : 바이오필터, 바이오 필름, 트리메틸아민, 악취, 타이어칩

1. 서론

악취는 소음과 함께 감각공해로서 주요 민원의 대상이 되고 있으며, 악취 제거를 위한 방법으로는 물리·화학적 처리법인 습식세정, 연소, 활성탄 흡착, 오존 접촉, masking 등의 기법이 있다.¹⁻³⁾ 생물학적 탈취법으로는 포기조법, 스크러버법, 토양 탈취법, 담체 충전형 생물제거 방법 등이

알려져 있다.⁴⁻⁶⁾ 그러나 물리·화학적 처리법은 고비용과 2차 오염물질 발생 문제점 등으로 인하여 최근에는 생물학적 탈취법이 주목받고 있다.⁷⁻¹⁰⁾ 1970년대에 세계적으로 대기오염에 대한 규제가 강화되자 이를 처리하는 여러 가지 filter media에 대한 개발이 진행되었다.¹¹⁾ 미국에서는 1990년대에 이르러 biofilter에 대한 연구가 활발히 진행되어 현장적용·실용화 단계에 도달했으며, 단순히 악취제어를 위한 시스템뿐만 아니라 각종 산업시설에서 발생하는 악취 및 VOCs를 처리하기 위하여 공동으로 이용되고 있는 실정이다. Biofilter의 생물학적 처리시스템의 경우 오염

[†] Corresponding author
E-mail: cgk@inha.ac.kr
Tel: 032-860-7561

Fax: 032-865-1425

원으로부터 방출되는 배기가스가 biofilter를 통과하게 되면, 흡수/흡착과 생물학적 산화의 두 가지 기본 제거 기작에 의하여 오염물질이 동시에 제거된다. 즉 기체상 오염물질은 필터층 표면에 형성된 액상에 흡수 또는 흡착되며 충분한 체류시간을 거치면서 필터층에 부착성장하고 있는 미생물에 의해 산화 분해된다.¹²⁾ 유기질소계 물질인 트리메틸아민(TMA: (CH₃)₃N)은 대기 중 낮은 농도에서도 심한 불쾌감을 느끼게 하는 대표적인 악취 유발물질이다. 뿐만 아니라 RNA, DNA의 변형을 일으킬 잠재성을 가지고 있으며, 발암성물질로 알려져 있다.¹³⁾ 트리메틸아민은 생선 가공 공장, 하수처리장, 매립지, 가축 사육시설 등의 다양한 생활환경과 산업시설 등으로부터 발생된다고 알려져 있으며,^{14~16)} 몇몇 연구에 의하면 *Paracoccus* sp., *Hyphomicrobium* sp., *Pseudomonas* sp., *Methylophilus* sp., *Arthrobacter* sp., *Aminobacter* sp., *Haloanaerobacter* sp. *Bacillus* sp. 등의 미생물이 트리메틸아민을 유일 탄소원과 에너지원으로 이용하여 분해되는 것으로 알려져 있다.^{17~19)}

본 연구에서는 페타이어 칩을 이용하여 미생물막 형성 여재로서의 이용 가능성 및 TMA의 생물학적 처리 효율을 비교 평가 하였다. 한편, 페타이어칩 함유 물질이 미생물 독성을 나타낼 수 있어 용출 실험을 통해 중금속, TCE, PCE 등의 용출 가능성에 대하여 조사하였으며, biofilter의 media로서의 활용 가능성을 평가하였다. 따라서 biofilter에 의한 최적 처리 속도 및 그 농도를 결정하였으며 수학적 모델인 식 (2)를²⁰⁾ 통하여 TMA 처리능도 비교 검토하였다.

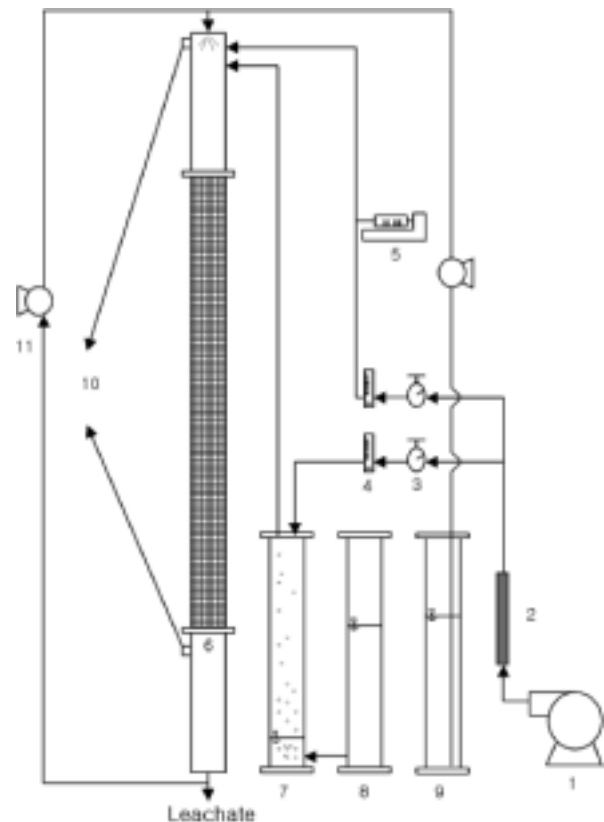
2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험 장치 및 미생물 순응

본 실험에 사용한 biofilter의 장치 구성을 Fig. 1에 도시하였다. biofilter는 아크릴 재질로 내경은 8 cm, 높이는 180 cm로 제작되었다. 여재로 일정량의 공기를 공급하기 위하여 compressor(2.5 HP, Sendai)를 이용하여 압축 공기를 생산한 후 pressure regulator(Parker) 및 flow meter(Dwyer) 그리고 syringe pump(500D, ISCO)를 이용하여 적정 유량으로 조절한 후 반응기로 공급되도록 하였다. 또한 무기염 배지(K₂HPO₄ 2 g/L, K₂HPO₄ 2 g/L, MgCl₂ · 6H₂O 0.25 g/L, NH₄Cl 0.4 g/L, FeSO₄ · 7H₂O 0.01 g/L, trace element stock solution 1 mL)성분을 peristaltic pump(CP-7518, HKG)를 이용하여 50 mL/day로 1일 1회 20일 동안 공급하였으며, 침출수 순환 펌프(CP-7518, HKG)를 이용하여 10 mL/min의 유량으로 연속적으로 순환시켜 주었다. 본 실험에 사용된 미생물은 인천 소재 수탁폐수처리업체의 활성 슬러지 공정으로부터 채취한 반응슬러지 50 mL를 TMA 액체 배지에 첨가하고 실온에서 30일간 배양하였다. 한편 초기 배양액 중 10%를 또 다른 배양액에 식종하여 3회 반복 배양하였다. 그 후 일정 기간 동안 미생물에 의한 TMA 처리 효율 및 pH 등을 모니터링하면서 TMA에 대한 미

생물 순응도를 평가하였다. TMA 액체 배지의 조성은 trimethylamine 1 g/L, K₂HPO₄ 2 g/L, K₂HPO₄ 2 g/L, MgCl₂ · 6H₂O 0.25 g/L, NH₄Cl 0.4 g/L, FeSO₄ · 7H₂O 0.01 g/L, yeast extract 0.2 g/L, trace element stock solution 1 mL를 초순수 1 L에 가한 후 침전물을 0.45 μm로 여과하여 950 mL를 제조 하였다.²¹⁾ Trace element stock solution의 조성은 CoCl₂ · H₂O 250 mg/L, NiCl₂ · 6H₂O 24 mg/L, CuCl₂ · H₂O 5 mg/L, MnCl₂ · 4H₂O 100 mg/L, ZnSO₄ · 4H₂O 144 mg/L, H₃BO₃ 30 mg/L, NaMoO₄ · 2H₂O 36 mg/L, Na-EDTA 15.5 mM으로 구성하였다. 이렇게 제조된 배지는 Autoclave(MLS-3780, SANYO)로 온도 121℃에서 20 분 동안 멸균한 후 사용하였다.

한편, biofilter에 충전된 담체는 타이어의 shoulder와 tread 부분으로 직경을 2~3 mm로 파쇄한 후, EPA standard sieve(No. 12, 1.68 mm)를 이용하여 선별하였다. 선별된 타이어칩은 전기전도도가 일정한 값을 나타낼 때까지 수회 반복적으로 초순수로 세척한 후, 오븐(VISION)으로 40℃에서 24시간 동안 건조 후 사용하였다. 이와 같이 처리된 타이어칩을 컬럼 높이 100 cm까지 충전 하였으며 이 때 공극 부피는 2.6 L이고, 총 충전층 부피는 5.3 L였다.



- | | |
|--------------------------|---------------------------|
| 1. Compressor | 7. Humidifier |
| 2. Air filtration device | 8. Water tank |
| 3. Pressure regulator | 9. Nutrient solution tank |
| 4. Flow meter | 10. Sampling port |
| 5. Syringe pump | 11. Recycling pump |
| 6. Biofilter column | |

Fig. 1. Schematic diagram of biofilter system.

2.2. 페타이어 칩에 대한 용출 시험

담체는 biofilter에 충전되어 흡착효과 뿐만 아니라 생물학적으로 대사하기에 충분한 체류 시간과 미생물 성장을 위한 환경을 제공한다. 그러므로 biofilter는 장시간 이용시 물리·화학적 특성변화가 없어야 하고, 담체로부터 2차적인 오염물질이 유발되지 않아야 한다. 따라서 본 연구에 사용된 페타이어칩으로부터 유해물질의 용출 여부를 파악하기 위하여 폐기물 공정시험법 상 용출시험법, 미국 EPA의 EP(Extraction Procedure) 및 TCLP(Toxicity Characteristic Leaching Procedure) 등 세 가지 방법으로 용출 시험을 수행하였다. 이 때 납, 구리, 비소, 수은, 6가 크롬, TCE 및 PCE 등 총 7개 항목을 분석하여 그 용출 가능성을 평가하였다.

2.3. 운전 방법

Biofilter에 미생물을 TMA에 순응시키기 위하여 인천 S 수탁폐수 처리업체의 활성슬러지를 채취하여 상온으로 유지되는 clean bench내에서 300 hr 배양한 후 실험에 이용하였다(상온 배양). 이와 같이 배양된 3 L의 미생물을 peristaltic pump를 이용하여 20일간 biofilter의 담체에 10 mL/min의 유량으로 순환시키면서 여재에 부착 성장하도록 하였다. 이 때 TMA는 약 10 ppm의 기체상태로 반응기의 상부에 설치된 분무 장치를 통해 반응기내로 공급되었다. 미생물의 담체 부착 성장 안정도를 평가하기 위하여 10 ppm의 TMA를 SV(Space Velocity) 60 h⁻¹로 반응기내로 공급하면서 약 20일 동안 반응기 내 순환수 및 유출 공기 중 TMA 농도를 모니터링하였다. 또한 분당 1 μL까지 유량조절 가능한 syringe pump(500D, ISCO)를 통해 공급된 TMA(30%, JUNSEI) 원액을 compressor를 통해 유입된 공기와 일정비로 혼합하여 일정농도의 기체상 TMA 시료를 조제하여 반응기 내부로 유입시켰다. 이 때 일정 유량으로 공급되는 기체상 TMA는 가슴기(제작한 것이라 제조사가 없음)를 이용하여 일정한 습도가 유지되도록 하였으며 주입되는 유량은 pressure regulator(Parker)와 flow meter(Dwyer instrument. INC)를 통해 조절 하였다. 이와 같이 TMA에 대한 수분첨가는 TMA가 친수성이므로 수분과 결합하여 반응기로 유입될 경우 체류 시간 및 생물막으로 물질 전달율이 증가되어 생물학적 분해가 촉진되도록 유도하기 위한 것이다. 유량변화에 따른 TMA 처리 효율 비교 실험은 SV 120~240 h⁻¹의 범위에서 수행되었으며, SV 변화 실험 후 TMA에 대한 처리 한계 농도를 산정하기 위해 그 농도를 5~55 ppm까지 변화시키면서 제거실험을 수행하였다. 공간속도(SV, Space Velocity)는 담체층을 통과하는 단위시간당 처리 유량을 활성탄 용량으로 나눈 값이다. 즉, 1시간에 충전된 담체량 대비 몇 배의 유량이 반응기를 통하여 이송되는 통수량을 의미한다.

2.5. 분석 방법

기체상 TMA 농도는 FID가 장착된 가스크로마토그래피

(HP 6890N, Hewlett Packard Co., USA)를 이용하여 분석하였고, 이 때 GC column은 DB-1 column(60 m×0.32 mm×1.0 mm, Agilent)을 사용하였다. 가스크로마토그래피의 oven 온도는 80℃에서 10℃/min로 130℃까지 승온시켰다. 주입구와 검출기의 온도는 각각 250, 220℃이었다. biofilter의 상부로 통과되어 배출되는 처리 배가스 중 TMA 농도는 인산 10%로 코팅된 XAD-7(SUPELCO, USA)을 이용하여 10 L까지 배가스를 통과시켜 배출 가스 중 미분해 잔류 TMA가 흡착되도록 하여 분석하였다. 즉, XAD-7에 흡착된 배가스의 탈착은 methanol과 deionized water를 1:1로 혼합한 용액 1 mL를 XAD-7 컬럼에 가한 후 컬럼의 유입부 및 유출구를 닫고 30분 동안 교반조(VISION, 200 rpm)에서 교반 후 그 중 0.5 mL를 micropipette(ependorf)로 제거한 후, 다시 1.0 N NaOH와 methanol을 1:4로 혼합한 용액 1 mL를 XAD-7 컬럼에 가하여 통과 여액을 TMA 분석용액으로 하였다. 침출수 중의 NH₄⁺-N 및 COD_{Cr}은 Standard Methods에 준하여 분석하였으며, 수용액상의 TMA 농도는 Murray and Gibson²²⁾ 방법에 의하여 결정되었다. EPS(Extracellular Polymeric Substances)를 정량하기 위하여 Hartee-Lowry method²³⁾ 및 Dubois method²⁴⁾에 따라 UV spectrometer(HP-agilent 8453)를 이용하여 각각 carbohydrate 및 protein 농도를 490 nm 및 650 nm에서 측정하였다. NO₂⁻-N와 NO₃⁻-N의 농도 분석을 위하여 시료를 0.45 μm membrane으로 여과한 후, Ion Chromatography(Waters, USA)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Tire-chips의 용출시험 결과

충진된 담체 타이어는 BET Surface Area 1.0833 m²/g, Single Point Adsorption total pore volume 0.0008 cm³/g, BJH(Barret-Joyner-Halenda) 흡착 평균공경 3.1577 nm로 조사 되었다.

재활용 타이어칩에 대한 용출 시험결과 Table 1에 나타내었다. 세 가지 방법에 의한 용출 실험 결과 EP 방법의 경우 크롬, TCLP의 경우 납 및 구리 농도가 비교적 높게 검출되었으나, 각각의 용출기준에는 못 미치는 수치로 용출 판정기준에 모두 부합되는 것으로 나타났다. 각 실험 방법에 대한 용출농도 중 TCLP의 농도가 높은 것은 용액의 pH가 양이온들의 용해도에 미치는 영향을 고찰하므로써 알 수 있다. 용액중의 양이온들과 반응하는 다른 어떤 물질도 존재하지 않는다고 가정하면, 양이온과 OH⁻사이의 용해도곱은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있으며, pH가 낮을수록 높은 용해도를 나타내는 것을 볼 수 있다.

$$\log[M^{2+}] = \log K_{SP} - Z(pH - pK_W) \quad (1)$$

그러나 구리의 경우 유일하게 ppm 단위로 검출 되었다. 박과 김²⁵⁾은 구리에 대한 방어의 반수 사멸율(24 hr-LC₅₀)

Table 1. The results of leaching test on tire-chips

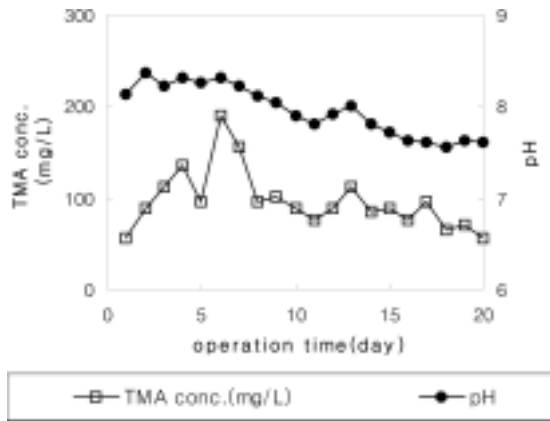
Methods	Concentration(ppb)							
	Pb	Cu	As	Hg	Cd	Cr	TCE	PCE
KLT	ND	5.6	1.7	ND	0.3	ND	ND	ND
EP	60.9	67.1	15.3	0.1	2.2	149.4	ND	ND
TCLP	310.4	1290.0	16.6	ND	3.0	2.0	ND	ND

을 1.03 mg/L라고 하여 타이어 칩에서의 구리 용출이 어류에 미치는 독성 영향을 우려하였다. 그러나 pH 2.88 조건에서 용출 실험을 진행하는 TCLP 법의 경우 과잉의 산성 조건으로서 biofilter와 같은 생물학적 실험에서 채택되는

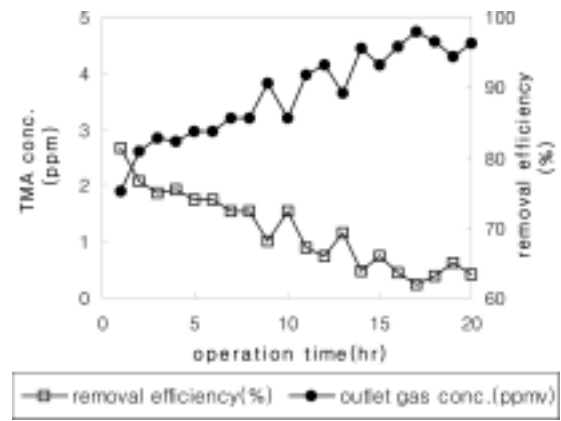
pH 7 조건과는 큰 차이가 있으며 우리나라 폐기물 용출 실험 결과 그 농도가 5.6 ppb로 극히 무시할 정도로 검출되어, 실험 기간 동안 미생물의 생체독성을 나타낼만한 수준의 농도로 용출되지 않을 것으로 판단되었다.

3.2. Biofilter의 안정화

Biofilter에 대한 TMA의 유입·유출 농도를 모니터링 하여 그 순응 여부를 판단하여 TMA의 생물학적 처리가 안정된 후 본 실험을 개시하고자 하였다. 즉 유입 및 유출 가스에 대한 TMA 농도 변화 그리고 그 제거율을 조사하였으며, 침출수 중의 TMA와 pH 변화를 Fig. 2와 같이 측



(a) Leachate water



(b) Effluent gas and removal efficiency

Fig. 2. Monitoring result for adaptation in the biofilter.

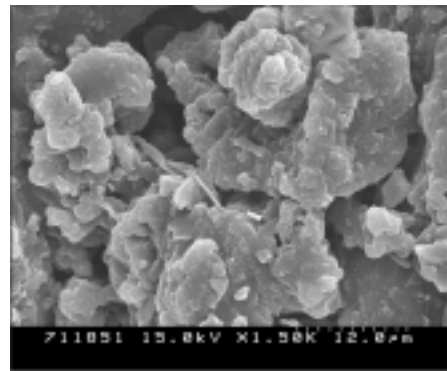
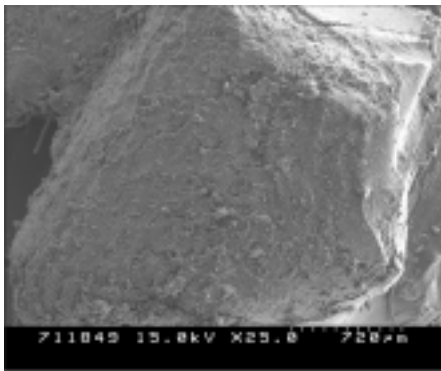


Fig. 3. SEM photographs of surface of tire-chips.

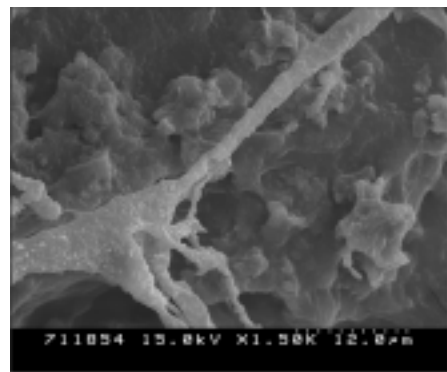
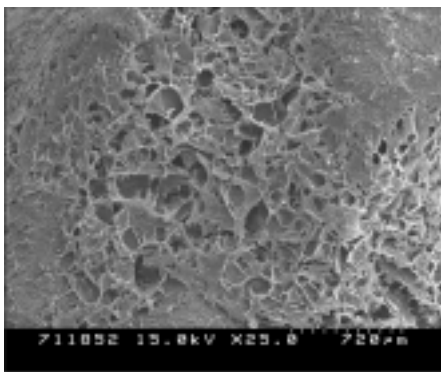


Fig. 4. SEM photographs of surface of microorganisms attached on tire-chips.

정하였다. 안정화 관찰 초기에는 TMA 제거효율이 70%까지 상승하는 경향을 보였으며 이와 동시에 침출수 중 TMA 농도는 240 ppm까지 증가하는 경향을 보여 기상 TMA가 반응기내에 농축되는 것으로 나타났다. 그러나 운전개시 약 10일 경과 후, 침출수 중의 액상 TMA 농도와 유출 기체상 TMA 농도가 지속적으로 감소하는 경향을 보여 부착미생물에 의한 TMA의 처리가 안정화 되는 것을 확인할 수 있었다. 운전 개시 후 15~20일 동안에는 pH, 기상 TMA 제거율, 침출수 중 TMA 농도가 안정적으로 유지되어, 생물학적 산화에 의한 TMA 제거가 지속적으로 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 사용된 페타이어칩에 미생물이 부착하기 전과 부착 후의 표면 상태를 비교하기 위하여 SEM 사진을 촬영하였으며 그 결과를 Fig. 3 및 4에 나타내었다.

3.3. 공간속도 변화에 따른 TMA 제거율

Biofilter에 의한 TMA의 안정적인 생물학적 제거능을 확인 한 후 공간속도 변화에 따른 기체상 TMA의 제거 특성을 알아보기 위해 유입 농도를 10 ppm으로 고정하고 공간속도를 120, 180 및 240 hr⁻¹까지 변화시키면서 TMA 제거 실험을 수행하였다. 그 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 공간속도 120 hr⁻¹에서 실험 개시 후 제거 효율은 점차 증가하여 150시간이 경과한 후 100%에 가까운 제거 효율을 확인할 수 있었으며, 공간속도 180 hr⁻¹로 증가시켰을 경우 초기에는 제거효율이 약간 감소하는 경향을 보였으나 다시 증가하여 공간속도 120 hr⁻¹일 때와 유사한 수준의 제거효율을 나타내었다. Martin과 Loehr²⁶⁾는 biofilter의 경우 충격부하, 유입 유량 증가 및 유입농도가 증가하는 경우 미생물이 기질을 대사하기 위한 효소 생성과 분

해 경로에 적응하는 순응시간이 필요 하다고 하였다. 즉 초기의 TMA 제거율 감소는 농도 증가에 따른 일시적인 TMA 부하 증가에 의한 것으로 미생물의 순응 기간으로 판단되며, 제거 효율이 다시 안정적으로 약 95%까지 증가하는 데 소요된 시간은 약 100~150 hr이었다. 그 후 공간속도를 240 hr⁻¹으로 증가시킨 경우 최대 90%의 제거율을 보여 그 이전 보다 제거율이 감소하였다. 이와 같이 공간속도가 증가함에 따라 제거효율이 감소하는 이유는 유입유량이 증가함에 따라 미생물과 기상 TMA간의 접촉시간이 짧아지는 동시에 그 농도가 증가해 TMA가 충분히 분해되지 못하기 때문인 것으로 판단되었다. 즉, 공간속도 180 hr⁻¹까지 95% 이상의 TMA 제거효율을 나타냄으로서 최적 제거 공간속도는 180 hr⁻¹임을 확인할 수 있었다.

Table 2는 기체상 TMA 농도를 10 ppm으로 고정하고 공간속도를 120, 180 및 240 hr⁻¹까지 변화시키며 침출수 중의 TMA, COD_{Cr}, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N와 NO₃⁻-N의 농도를 모니터링한 결과이다. 공간속도를 120 hr⁻¹으로 유지시킨 경우 침출수 중 TMA의 농도는 약 180 ppm으로 일정하게 유지되어 그 농도의 축적이 더 이상 증가하지 않고, 기체상 TMA의 생물학적 제거가 정상상태에 도달하였음을 의미하는 것으로 판단되었다. 공간속도를 120 hr⁻¹에서 180 hr⁻¹으로 증가시킨 경우 침출수의 TMA 농도가 다소 증가하는 경향을 확인하였으나, 기상 TMA 제거속도(R = SV · (C₀-C_e))는 675 mg/day으로 안정적으로 유지되었다. 즉, 일시적인 침출수내 TMA 농도 증가는 TMA의 공간속도 증가에 따라 초기에 미생물에 대한 일시적인 충격이 발생되었기 때문으로 판단되었다. 그러나 공간속도를 240 hr⁻¹으로 증가시킨 경우에는 액상 TMA농도가 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 유입 유량의 증가로 인하여 반응기에 공급되는 부하량이 상승하여 기체상 TMA와 담체와의 접촉시간이 짧아져 충분한 물리적 흡수/흡착이 일어나지 않고 과잉의 TMA가 기체상으로 그대로 반응기 외부로 유출되었기 때문으로 판단되었다. 즉 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 유출 가스농도가 그 이전보다 상대적으로 증가한 것에서도 알 수 있다. COD_{Cr}의 경우 공간속도 120 및 180 hr⁻¹에서 그 농도가 650~976 mg/L범위로 증가와 감소를 반복하는 경향을 보였다. 이는 TMA의 분해에 따라 생성되는 디메틸아민 및 모노메틸아민의 농도변화와 미생물에 의한 EPS의 생성 등 매우 복합적인 요인에 의해 발생한 것으로 판단되었다. 그러나 공간속도를 240 hr⁻¹으로 증가시킨 경우 기상 TMA 농도는 증가하고, 액상 TMA 및 COD_{Cr} 농도가 일정하게 감소하는 경향을 나타내어 기질의 흡수/흡착이 잘 일어나지 않고 있음을 확인할 수 있었다.

실험 결과 암모니아성 질소는 공간속도 120 및 180 hr⁻¹에서 514~536 mg/L의 일정한 농도를 유지하였으나, 공간속도를 240 hr⁻¹으로 증가시킨 후 그 농도가 577 mg/L까지 증가하다 449 mg/L 이하로 감소하는 경향을 나타내었다. 한편, 아질산성 질소의 경우 초기 농도가 10 mg N/L로 측정된 후 점차 감소하여 공간속도 180 hr⁻¹에서는 침출

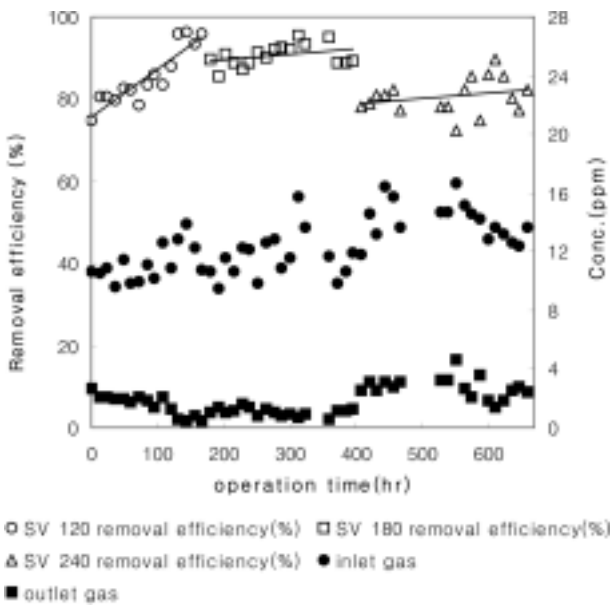


Fig. 5. Variation of influent and effluent TMA concentration with different SV during the test of period in the biofilter.

Table 2. TMA, COD_{Cr}, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N and NO₃⁻-N concentrations in effluent with different SV in the biofilter

Space Velocity (hr ⁻¹) (Operation time)	Avg. TMA load (mg/hr)	Avg. effluent conc.(mg/L)				
		TMA	COD _{Cr}	NH ₄ ⁺ -N ^a	NO ₂ ⁻ -N ^a	NO ₃ ⁻ -N ^a
120 (0 ~ 168 hr)	17.1	186.4 (176.3 ~ 196.3)	768.4 (650.9 ~ 949.2)	527.7 (521 ~ 536)	8.3 (4.8 ~ 11.0)	3.1 (2.5 ~ 3.5)
180 (168 ~ 396 hr)	28.3	206.9 (184.5 ~ 229.8)	800.0 (650.9 ~ 976.3)	519.3 (514 ~ 529)	ND	7.9 (5.6 ~ 6.6)
240 (396 ~ 660 hr)	34.6	176.5 (157.6 ~ 197.3)	677.0 (593.3 ~ 782.0)	512.2 (449 ~ 577)	ND	20.2 (11.5 ~ 12.7)

^a unit = mg N/L

수 중 아질산성 질소 성분이 더 이상 검출되지 않았다. 질산성 질소의 경우 공간속도가 증가할수록 그 농도가 전반적으로 증가하는 경향을 확인 할 수 있었다. Turk 및 Mavnic²⁷⁾은 시스템내 아질산성 질소의 축적 원인 인자로 DO 농도가 큰 영향을 미친다고 보고하였으며, 이는 ammonia-oxidizing이 nitrite-oxidizing에 비해 산소에 대한 친화력이 크기 때문에 산소에 대한 기질 경쟁에서 nitrite-oxidizing의 활성이 저해되기 때문이라고 하였다. 이와 같은 이유로 질소 성분의 정상 변화는 질산화에 필요한 산소전달과 직접적인 관련이 있을 것으로 판단된다. 즉, 공간속도 120 hr⁻¹일 때 산소전달 효율이 낮아 아질산화(nitritation)가 일어 난 것으로 판단되며, 공간속도가 180 및 240 hr⁻¹으로 증가하면서 산소의 전달효율이 증가하여 아질산화보다는 질산화(nitrification)가 보다 효과적으로 일어난 것으로 판단된다.

EPS(Extracellular Polymeric Substances)는 생물막을 형성하거나 미생물의 군집을 형성할 때 발생하는 체외 고분자성 물질로 본 실험에서는 운전기간 동안 공간속도변화에 따른 생물막의 생성량 변화 지표로 측정 하였다. Fig. 6은 공간속도에 따른 실험 기간 동안 EPS의 변화 농도를 나타낸 것이다.

초기 EPS의 농도는 467.2 mg/L로 높은 농도를 나타냈으나 점차 감소하여 150~200 mg/L 범위의 농도로 검출 되

었다. 이는 생물막 형성 초기 과정에서 미생물의 가역적인 탈·부착에 의해 일부 EPS가 담체로부터 침출수로 과잉 용출되었으나, 그 후 17일부터 EPS 농도가 감소되어 안정화되는 것으로 나타났다. 그러나 다시 그 농도는 약간 증가하는 경향을 보이게 되는데 이는 안정적으로 생물막을 형성한 다음 분할(Division)에 의해 미생물이 생물막 외부로 증식하면서 증가하였기 때문으로 판단된다.²⁸⁾

3.4. 유입농도 변화에 따른 제거율과 침출수 변화

현장에서 발생하는 악취 또는 VOCs 물질의 발생농도는 그 범위가 광범위하며, 농도에 따라 biofilter에서의 제거특성은 다르게 나타날 수 있다. 이에 본 연구에서는 기상 TMA 유입농도 변화에 따른 제거특성을 평가하였다. 기상 TMA에 대한 농도변화 실험은 공간속도 변화 실험에서 최적 제거 조건으로 확인된 공간속도 180 hr⁻¹을 기준으로, 저농도인 5 ppm에서 55 ppm까지 약 700시간의 운전기간 동안 12시간 간격으로 시료를 채취하여 TMA의 농도증가에 따른 제거 특성을 조사하였다. Fig 7은 유입농도 변화에 따른 biofilter 운전기간 동안 유입·유출 농도와 그에 따른 제거율을 나타내었다. 초기 5 ppm으로 TMA를 주입한 경

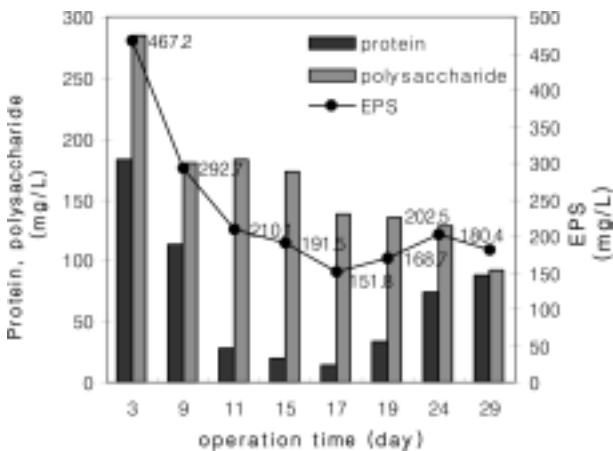


Fig. 6. Variation of EPS, protein and polysaccharide concentration with different SV in the biofilter.

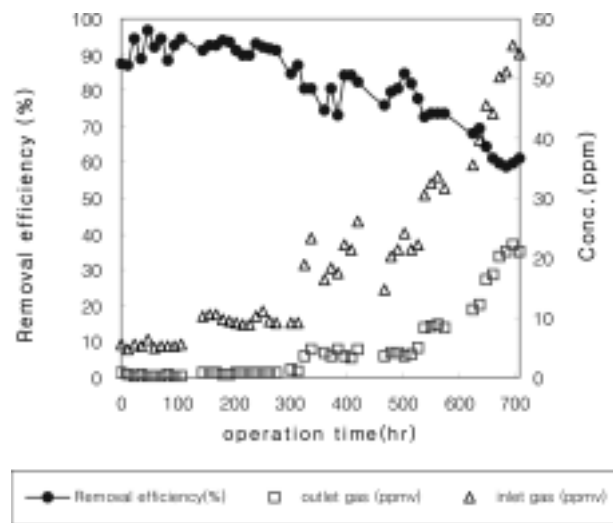


Fig. 7. Variation of inflowing and outgoing TMA gas concentration and its removal efficiency during the test of period in the biofilter.

우, Fig. 7에서 보는 바와 같이 95% 이상의 높은 제거효율을 나타내었다. 그 농도를 10 ppm으로 증가 시킨 경우 5 ppm의 경우와 마찬가지로 높은 처리 효율을 보여 농도 증가에 따른 미생물의 충격 부하는 관찰되지 않았다. 그 후 유입농도를 40 ppm까지 증가시킨 경우 TMA는 약 80% 이상의 제거효율을 나타내어 여전히 안정적으로 처리되는 것으로 나타났다. 그러나 40 ppm에서 55 ppm까지 그 농도를 점진적으로 증가시킨 결과 제거효율이 비례적으로 감소함을 확인 할 수 있었다.

Biofilter에 의한 TMA의 최대 생물학적 제거 속도를 결정하기 위하여 식 (1)을 이용하여 동력학적 해석을 실시하였다. 이 때, biofilter를 통한 기체의 흐름은 plug flow라고 가정, L=0에서 C=C₀, L=L에서 C=C_e인 경계조건을 기준으로 Michael-Menten식을 적분하면 식 (2)를 얻을 수 있다.³⁰⁾

$$\frac{C_{in}}{R} = \frac{K_S}{V_m} + \frac{C_{in}}{V_m} \quad (2)$$

여기서 R은 제거속도로 SV(C₀-C_e)이고, C_{in}은 (C₀-C_e)/ln(C₀/C_e), C₀는 유입 기상 TMA 농도(g·m⁻³·h⁻¹), C_e는 유출 기상 TMA 농도(g·m⁻³·h⁻¹) 그리고 K_S는 기질친화상수(g·m⁻³)이다.

공간속도 180 hr⁻¹의 조건에서 TMA의 최대 제거 속도(V_m)와 기질친화상수(K_S)는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 C_{in}/R과 C_{in}의 상관관계로부터 각각 14.3 g·m⁻³·h⁻¹과 0.043 g·m⁻³으로 산정되었다. 이와 유사한 biofilter에 대한 연구 결과를 살펴보면, Zilli 등^{29,30)}에 의하면 *Pseudomonas* sp.를 이용한 peat biofilter와 혼합균을 이용한 분말 compost biofilter에서 각각 최대 제거 속도는 20과 26 g·m⁻³·h⁻¹으로 본 연구에 비해 높은 것으로 나타났다. 즉, 이는 본 실험에 사용된 페타이어 칩은 기존의 다공성 담체에 비해 비표면적이 현저히 작아(GAC의 약 1/1000), 미생물의 부착 면적과 기질에 대한 최대 접촉 면적이 상대적으로 제한되어 결과적으로 고정화된 미생물농도가 낮았기 때문으로 판단되었다.³¹⁾

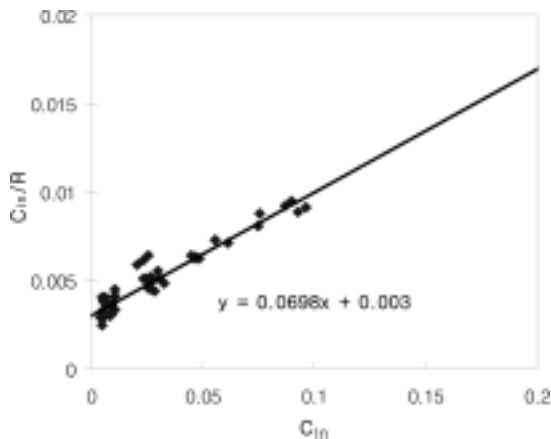


Fig. 8. Kinetic analysis for TMA removal.

Table 3. TMA, COD_{Cr}, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N and NO₃⁻-N concentration(mg/L) in effluent during the test of period

operation time(hr)	TMA load (mg/hr)	Effluent conc.(mg/L)				
		TMA	COD _{Cr}	NH ₄ ⁺ -N*	NO ₂ ⁻ -N*	NO ₃ ⁻ -N*
0	2.4	204.4	800.0	252.6	ND	13.1
48	2.7	94.0	331.0	239.6		13.1
96	2.3	72.0	634.5	270.0		13.1
144	4.4	64.0	524.1	267.9		13.3
192	4.1	136.7	496.6	267.9		13.2
240	4.4	153.6	662.1	270.0		13.2
288	3.9	81.3	579.3	272.2		13.7
336	10.1	157.3	593.3	235.2		13.6
408	9.2	148.2	458.4	226.5		14.0
480	8.8	203.6	444.9	211.2		14.1
528	9.5	306.4	536.8	174.2		16.0
576	13.7	256.3	812.3	169.9		13.6
648	19.7	216.3	762.3	169.9		13.3
696	24.0	236.4	604.5	152.4		12.9

Table 3은 기상 TMA의 농도를 공간속도 180 hr⁻¹으로 일정하게 고정하고 유입농도를 5 ppm에서 55 ppm까지 증가시키면서 침출수 중의 TMA, COD_{Cr}, NH₄⁺-N, NO₂⁻-N 그리고 NO₃⁻-N 농도를 모니터링 한 결과를 요약 정리한 것이다. 유입농도 증가에 따른 침출수 중의 액상 TMA농도는 실험 초기 고농도로 검출되다가 점진적으로 감소하는 경향을 나타내었으나 다시 증가하는 경향을 보였다. 이는 초기 이후 유입 기질에 대한 미생물의 순응에 따라 그 섭취가 증가하여 TMA 농도가 감소하였으나, 지속적인 유입농도 증가에 따라 미생물에 대한 저해물질이 발생되어 그 농도가 다시 증가한 것으로 판단되었다. COD_{Cr}의 경우도 액상 TMA농도와 비슷한 경향을 보이면서 증가와 감소를 반복 하였다. 아질산성 질소의 경우 실험 기간 동안 검출되지 않았으나, 질산성 질소의 경우 실험 초기 일정한 농도로 검출되다가 운전 개시 15일 이후에 감소하는 경향을 보였다. 이 때 pH는 8.0~8.3으로 증가하였으며 액상 TMA 농도 또한 증가하였다. Anthonisen 등³²⁾에 따르면 pH가 증가할 경우 Free ammonia(FA)농도는 AOB(Ammonia-Oxidizing Bacteria)의 활성에는 저해작용이 거의 없다고 하였으므로 pH의 증가보다는 TMA의 농도 증가에 의하여 AOB의 활성이 감소된 것으로 판단되었다. 한편, 운전시간 528 hr 이후 질산성 질소 및 암모니아성 질소 농도는 감소하는 경향을 보였다.

유입 기상 TMA 농도 변화에 따른 침출수 중의 EPS 농도변화를 Fig. 9에 나타내었다. 초기 EPS의 농도 역시 유입농도의 증가와 함께 상승하는 경향을 나타냈으나, 유입농도가 30 ppm이상으로 증가하는 시점을 기준으로 EPS의 농도는 오히려 감소하였다. 이는 TMA의 농도 증가에 따라 생물막에 충격부하가 가해졌음을 알 수 있다. 즉, 공간속도 변화 실험 초기에 높은 농도로 측정되던 EPS 농도는 점차 감소되어 240 hr⁻¹의 경우라도 그 농도는 150~

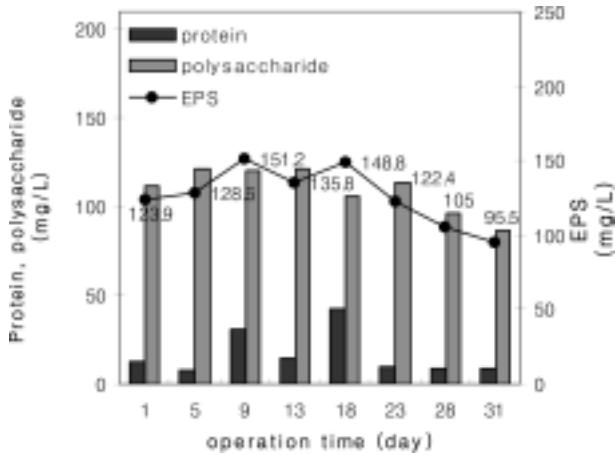


Fig. 9. Variation of EPS, protein and polysaccharide concentration for increasing inflowing TMA gas concentration in the biofilter.

200 mg/L 범위로 유지되었으나, TMA 농도가 30 ppm 이상 증가한 경우 그 농도가 더 낮은 100~150 mg/L 범위로 감소하였으며, 특히 protein의 농도가 95.5 mg/L까지 현저하게 낮아졌다. 이는 TMA농도 증가와 분해 증가에 따른 암모니아성 질소 농도의 축적에 의한 반응기내의 pH 상승으로 인한 복합적인 원인에 의하여 biofilm의 생성이 저해되었기 때문으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 미생물의 고정화 시킬 수 있는 담체로서 재활용 타이어칩을 충전한 biofilter를 이용하여 TMA의 제거특성을 평가하였다. 본 연구로부터 도출된 결론은 다음과 같다.

1) KLT, EP 및 TCLP 방법에 의한 타이어칩의 용출 실험 결과 TCE, PCE는 검출되지 않았으며, 중금속의 용출 농도는 기준 이하로 나타났다. 따라서 biofilter 담체로서 장기간 사용 시 중금속의 용출에 대한 환경 위해 우려는 없을 것으로 판단되었다.

2) TMA의 유입농도를 약 10 ppm으로 고정하고 공간속도를 120 hr⁻¹에서 240 hr⁻¹까지 증가시켜 TMA의 제거효율을 검토한 결과 120 및 180 hr⁻¹에서는 95% 이상으로 비교적 높은 제거효율을 보였으나, 처리 속도를 고려하여 최적 제거 공간 속도를 180 hr⁻¹로 결정하였다. 또한, 공간속도 변화에 따른 미생물의 순응 기간은 100~150 hr 범위로 나타났다.

3) 공간속도를 180 hr⁻¹로 고정하고 유입농도를 5~55 ppm까지 단계적으로 증가시키면서 TMA의 제거효율을 검토한 결과 유입농도 10 ppm까지는 95%, 유입농도 10~30 ppm에서는 80% 이상의 제거효율을 보였으나, 유입농도 40 ppm 이상에서는 제거효율이 감소하는 경향을 보여 TMA에 대한 임계 최대 제거 농도는 40 ppm임을 확인 하였다.

4) 페타이어 칩을 담체로 충전한 biofilter의 Kinetic analysis를 통해 얻은 TMA의 최대 제거 속도(V_m)와 기질친화상수(K_s)는 각각 14.3 g · m⁻³ · h⁻¹과 0.043 g · m⁻³이었다.

5) TMA의 분해 산물인 ammonia는 반응기내에서 일부 질산화 되어 질산이온(NO₃⁻)으로 산화되는 것을 확인 할 수 있었으며, 본 반응기에서 또 다른 악취 유발물질인 ammonia의 제거에 대한 가능성을 확인 할 수 있었다.

6) 미생물 집합체 생성에 관여하는 체외 고분자 물질인 EPS(Extracellular Polymeric Substances)는 침출수 중에 100~200 ppm 범위에서 지속적으로 모니터링되어 반응기내에서 생물막의 형성이 일정하게 유지되고 있음을 확인 할 수 있었다.

사사

본 연구는 인천지역환경기술센터의 2006년도 연구개발 사업비 지원(과제 번호 : 35335-1)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Adams, B., "Dioxin emissions from a MSWI related to memory effects in a 2-stage wet scrubber," Atmospheric levels of PCDD/PCDF during the Test Phase of a municipal solid waste incinerator in Portugal, Monterey, Federal Environmental Agency, 178~181(2000).
- Everaert, K. and Baeyens J., "Catalytic combustion of volatile organic compounds," *J. Hazard. Mater.*, **109**(1-3), 113~139(2004).
- Debasish, D., Vivekanand G., and Nishith, V., "Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber," *Carbon*, **42**(14), 2949~2962(2004).
- Deviny, J. S., Deshusses, M. A., and Webster, T. S., "Biofiltration For Air Pollution Control," Lewis Publishers, New York, 5~50(1999).
- Leson, G. and Winer, A. M., "Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**(8), 1045~1054(1991).
- Kennes, C. and Thalasso, F., "Waste gas biotreatment technology," *J. Chem. Biotechnol.*, **72**(4), 303~319(1998).
- Kim, S. G., Bae, H. S., and Lee, S. T., "A novel denitrifying bacterial isolate that degrades trimethylamine both aerobically and anaerobically via two different pathways," *Arch. Microbiol.*, **176**(4), 271~277(2001).
- Park D., Lee D. S., Joung J. Y., and Park J. M., "Comparison of different bioreactor systems for indirect H₂S removal using iron-oxidizing bacteria," *Process Biochem.*, **40**(3-4), 1461~1467(2005).
- Burgess, J. E., Parsons, S. A., and Stuetz, R. M., "Development in odour control and waste gas treatment bio-

- technology: a review," *Biotechnol Adv.*, **19**(1), 35~63 (2001).
10. Elias, A., Barona, A., Arreguy, A., Rios, J., Aranguiz, I., and Penas, J., "Evaluation of a packing material for the biodegradation of H₂S and product analysis," *Process Biochem.*, **37**(8), 813~820(2002).
 11. Kennes, C. and Veiga, M. C., *Bioreactors for Waste Gas Treatment*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht/Boston/London, 47~162(2001).
 12. Ha, T. W. and Choi, S. J., "Biofilter technology for odor and VOCs elimination," *J. Environ. Sci.*, **14**(1), 14~23 (2000).
 13. Coccia, S. P. and Saimona, M., "Liver DNA alkylation after a single carcinogenic dose of dimethylnitrosamine to newborn and adult CFW Swiss mice," *Chemical and Biological Interactions*, **68**(3-4), 259~271(1988).
 14. Sandberg, M. and Ahring, B. K., "Anaerobic treatment of fish meal process waste-water in a UASB reactor at high pH," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **36**(6), 800~804 (1992).
 15. Leson, G. and Winer, A. M., "Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**(8), 1045~1054(1991).
 16. Cao, N. J. and Du, J. X., "Production of fumaric acid by immobilized Rhizopus using rotary biofilm contactor," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **63**, 387~394(1997).
 17. Colby, J. and Zatman, L. J., "Trimethylamine metabolism in obligate facultative methylotrophs," *Biochem. J.*, **132**(1), 101~112(1973).
 18. Lobo, N., Rebelo, A., Partidario, P. J., and Roseiro, J. C., "A bubble column continuous fermentation system for trimethylamine conversion by *Aminobacter aminovorans*," *Enzyme Microb. Technol.*, **21**(3), 191~195(1997).
 19. Anthony, C., "The biochemistry of methylotrophic microorganisms," *Sci. Prog. Oxf.*, **62**(246), 167~206(1975).
 20. Delhomenie, M. C., Bibeau, L., Bredin, N., and Roy, S., Broussau, S., Brzezinski, R., Kugelmass, J. K., and Heitz, M., "Biofiltration of air contaminated with toluene on a compost-based bed," *Adv. Environ. Res.*, **6**(3), 239~254(2004).
 21. 김성건, 이성택, "분변토 biofilter를 이용한 trimethylamine의 제거," 폐기물 자원화, **4**(2), 71~75(1996).
 22. Murray, C. K. and Gibson, D. M., "An investigation of the method of determining trimethylamine in muscle extracts by the formation of its picrate salt-part," *Food Technol.*, **7**(1), 35~46(1972).
 23. Lowery, O. H., Roserbrough, N. J., Farr, A. L., and Randall, R. J., "Protein measurement with folin-phenol reagent," *J. Biol. Chem.*, **193**(2), 265~275(1951).
 24. Michel D., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., and Fered, S., "Colorimetric method for determination of sugars and related substances," *Anal. Chem.*, **28**(3), 350~356(1956).
 25. Park, J. S. and Kim, H. G., "Bioassays on marine organisms III. Acute toxicity test of mercury, copper cadmium and to Yellowtail, *Seriola quinqueradiata* and Rock bream, *Oplegnathus fasciatus*," *Bull. Korean. Fish. Soc.*, **12**(2), 119~123(1979).
 26. Martin, G. T. and Loehr, R. C., "Effect of periods of non-use on biofilter performance," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **46**(6), 539~546(1996).
 27. Turk, O. and Mavnic, D. S., "Stability of nitrite build-up in an activated sludge system," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **61**(8), 1440~1448(1989).
 28. BiofilmsONLINE.com(an initiative of Montana of State University · Center for Biofilm Engineering), <http://www.biofilmsonline.com>(2007).
 29. Zilli, M., Daffonchio, D., Felice, R. D., Gordani, M., and Converti, A., "Treatment of benzene-contaminated airstreams in laboratoryscale biofilters packed with raw and sieved sugarcane with peat," *Biodegradation*, **15**(2), 87~96(2004).
 30. Zilli, M., Guarino, C., Daffonchio, D., Borin, D., and Converti, A., "Laboratory scale experiments with a powdered compost biofilter treating benzene polluted air," *Process Biochem.*, **40**(6), 2035~2045(2005).
 31. Park, J. K. and Jhung, J. K., "Removal of volatile organic compounds emitted during wastewater treatment by ground tires," *Annual Conference & Exposition-WEF*, **66**(10), 389~398(1993).
 32. Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S., and Srinath, E. G., "Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **48**(5), 835~852(1976).