Korean Chem. Eng. Res., 51(2), 272-278 (2013)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2013.51.2.272

암모니아 함유 악취폐가스의 광촉매반응공정과 바이오필터로 구성된 하이브리드시스템 처리

이은주 · 임광희†

대구대학교 화학공학과, 산업 및 환경폐가스 연구소
712-714 경북 경산시 진량읍 내리리 15
(2013년 2월 16일 접수, 2013년 3월 22일 채택)

Treatment of Malodorous Waste Air Containing Ammonia Using Hybrid System Composed of Photocatalytic Reactor and Biofilter

Eun Ju Lee and Kwang-Hee Lim†

Department of Chemical Engineering, Daegu University, Research Institute for Industrial and Environmental Waste Air Treatment, 15 Naeri-ri Jillyang-eup Gyeongsan-si, Gyeongbuk, 712-714, Korea
(Received 16 February 2013; accepted 22 March 2013)

요 약

퇴비공장 또는 공공시설에서 발생되는 악취폐가스의 대표적인 제거대상 오염원인 암모니아를 포함한 악취폐가스를 처리하기 위하여 여러 운전 조건 하에서의 광촉매반응기와 바이오필터로 구성된 하이브리드시스템을 운전하였다. 암모니아 총 제거효율은 하이브리드시스템의 운전부하가 운전 단계별로 커졌음에도 불구하고 약 80%로 유지되었다. 광촉매반응기에서의 암모니아 제거효율은 광촉매반응기로의 암모니아 유입부하량이 증가함에 따라서 광촉매반응기의 암모니아 제거효율은 65%에서 약 22%로 감소하였다. 같은 암모니아 유입부하량일지라도 암모니아농도가 클 때보다 적은 경우에 광촉매반응기의 암모니아 제거효율이 상대적으로 높았다. 반면에 바이오필터의 경우는 운전 전반부에는 암모니아 처리효율이 현저하게 억제되었으나 광촉매반응기의 경우와 반대로 시간이 경과하면서 암모니아 유입부하량이 증가함에도 불구하고 바이오필터의 암모니아 제거효율은 지속적으로 약 78%까지 증가하여서 Lee 등의 연구결과에서의 암모니아 제거효율과 비슷하게 도달하였다. 광촉매반응기에 의한 최대 암모니아 제거용량(EC_{PR})은 약 16 g-N/m^3/h이었고, 바이오필터에 의한 암모니아 제거용량(EC_{BF})은 운전 초기에 암모니아 총 부하가 작은 경우에는 암모니아 총 부하증가에 따른 EC_{BF}의 증가추세가 미약하였으나 운전 후반부에 암모니아 총 부하가 큰 경우에는 암모니아 총 부하증가에 따른 EC_{BF}의 증가추세가 급격하게 커졌다. 하이브리드시스템 운전 6단계에서 암모니아 총 부하가 약 80 g-N/m^3/h일 때에 광촉매반응기에서의 EC_{PR}은 약 16 g-N/m^3/h이었고, 2차 공정이고 주공정인 바이오필터에 걸리는 암모니아 부하는 나머지인 약 64 g-N/m^3/h이고 주공정인 바이오필터의 EC_{BF}은 약 48 g-N/m^3/h로 산출되었다. 이러한 바이오필터의 암모니아 제거용량은 Kim 등의 연구결과로서 최대 암모니아 제거용량인 1,200 g-N/m^3/day와 거의 비슷하였다.

Abstract – The hybrid system composed of a photocatalytic reactor and a biofilter was operated under various operating conditions in order to treat malodorous waste air containing ammonia which is a major air pollutant emitted from composting factories and many publicly owned treatment works. Total ammonia removal efficiency of the hybrid system was maintained to be ca. 80% even though its inlet loads were increased at a higher operating stage according to an operating schedule of the hybrid system. The ammonia removal efficiency of photocatalytic reactor was decreased from 65% to 22% as ammonia inlet loads to photocatalytic reactor were increased. In spite of same inlet loads of ammonia to the photocatalytic reactor, the ammonia removal efficiency of photocatalytic reactor with lower ammonia concentration of fed-waste air was higher than that with higher ammonia concentration of fed-waste air. To the contrary, during the first half of the hybrid system operation the ammonia removal efficiency of a biofilter was quite suppressed while, despite of increased ammonia inlet loads, the ammonia removal efficiency of the biofilter was continuously increased to 78% and reached the ammonia removal efficiency similar to what Lee et al. attained. The maximum ammonia elimination capacity of the photocatalytic reactor was observed to be ca. 16 g-N/m^3/h. In an incipient stage of hybrid system run, the ammonia elimination capacity of the biofilter showed little sensitivity against ammonia inlet loads to the hybrid system. However, in the 2nd half of its run, the ammonia elimination capacity of the biofilter was increased abruptly in

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khlim@daegu.ac.kr

case of high ammonia inlet loads to the hybrid system. In 6th stage of hybrid system run, total ammonia inlet load attained at ca. 80 g-N/m^3/h corresponding to 16 g-N/m^3/h of ammonia elimination capacity of the photocatalytic reactor. Then, the remaining ammonia inlet load to the 2nd and main process of the biofilter and its elimination capacity was expected and shown to be ca 64 g-N/m^3/h and ca 48 g-N/m^3/h, respectively. The ammonia elimination capacity of the biofilter was close to 1,200 g-N/m^3/day of the maximum elimination capacity of the investigation performed by Kim et al.

Key words: Hybrid System, Photocatalytic Reactor, Biofilter, Malodorous Waste-air, Ammonia

1. 서 론

암모니아는 세상에서 두 번째로 많이 생산되는 화학물질이기 때문에 가장 우려되는 산업폐기물 중의 하나이다[1]. 구체적으로는 암모니아는 질소비료 생산, 농업, 목축업 특히 양계장에서 배출되는 주요 악취원으로서 고농도의 암모니아에 노출된 농업종사자들이 산업재해로서 여러 가지 호흡기질병에 시달린다고 보고되고 있다[2]. 게다가 건설공사에서 콘크리트 부동제로 사용되는 우레아(urea)를 함유한 혼화제에서 암모니아가 배출되며 이러한 암모니아로부터 공기를 정화시키는 것은 현안이 되고 있다.

UV조사된 anatase형 TiO_2 위에서 기상 암모니아의 광산화 분해 연구가 80년대에 처음으로 Mozzanega 등[3]에 의하여 수행된 후로 기상 암모니아의 광산화 과정에 대하여 많은 연구[4-10]가 수행되었고 기상 암모니아의 광촉매분해는 주로 N_2와 N_2O를 형성시킨다고 알려져 있다[11]. Guarino 등[12]은 UV/TiO_2 광촉매산화를 이용하여 축사에서 암모니아 농도를 현저하게 낮출 수 있음을 입증하였고, Dong 등[13]은 직조된 직물을 TiO_2 지지체로 활용하여 실내 암모니아 제거를 수행하였다. 한편 생물학적 악취제거 방법은 담체에 악취분해미생물을 고정화시켜서 반응기에 충전한 바이오필터 처리 등이 있는데, 경제적이고 2차오염을 유발하지 않는 바이오필터는 다른 프로세스보다 악취제거에 뛰어나다고 보고되고 있다[14-24]. 암모니아를 함유한 악취가스에 대한 바이오필터 처리 실험으로서, Lee 등[25]은 동 부피의 폐타이어담체와 compost를 충전하고 반송슬러지를 고정한 바이오필터의 암모니아 제거특성을 조사하였다. Kim 등[26]은 분뇨슬러지를 접종한 피트, rock wool, fuyolite 및 세라믹 네 가지의 바이오필터 충전물에 대한 최대 암모니아 제거율 및 임계 부하를 구하였는데 rock wool의 경우에 최대값을 나타내었고 그 값은 각각 1,200 및 810 g-N/m^3/day이었다. Chen 등[27]은 compost와 슬러지를 충전물로 활용한 바이오필터를 운전하여 암모니아 배출가스 처리를 수행하였는데, 각각 288 및 243 g NH_3/m^3/day의 최대 암모니아 제거율을 보고하였다. 한편 Lee와 Lim[28]은 혐수성 휘발성 유기화합물인 톨루엔(100 ppmv)과 친수성 악취오염원인 황화수소(10 ppmv)와 암모니아(300 ppmv)를 동시 함유한 폐가스를 광촉매반응기, 질산화 유동상 호기조와 탈질 무산소조로 구성된 흡수조 및 세 가지 미생물 컨소시엄으로 접종된 담체로 충전된 바이오필터로 구성된 하이브리드시스템을 단일 운전조건하에서 처리하였다. 톨루엔은 광촉매공정, 흡수조(유동상 호기조 및 무산소조) 및 바이오필터에서 약 20, 10 및 나머지 70%가 모두 제거되었고, 황화수소는 광촉매공정에서 거의 처리되고 잔류 trace는 흡수조에 용해되어서 바이오필터로 인입되는 폐가스에서 황화수소가 검지되지 않았으며, 암모니아는 광촉매공정, 흡수조(유동상 호기조 및 무산소조) 및 바이오필터에서 약 22, 55 및 나머지 23%가 모두 제거되었다.

본 연구에서는 퇴비공장 또는 공공시설에서 발생되는 악취폐가스의 대표적인 제거대상 오염원인 암모니아만을 포함한 악취폐가스를 처리하기 위하여 여러 운전 조건 하에서의 광촉매반응기와 단일 미생물로 접종된 담체를 충전한 바이오필터로 구성된 하이브리드시스템의 각 공정에서의 암모니아 제거 특성을 조사하고 하이브리드 공정의 적정운전조건을 구축하였다.

2. 실 험

2-1. 하이브리드시스템 장치

실험의 수행을 위하여 광촉매반응기와 바이오필터로 구성된 하이브리드시스템을 Fig. 1과 같이 구축하였다.

2-1-1. 광촉매반응기

광촉매반응기로서 외경, 내경 및 길이가 각각 8 cm, 4 cm 및 47 cm인 환형의 pyrex관을 제작하여 360 nm에서 주파장을 갖는 15W UV-A램프(437 mm(L)×28 mm(φ), 한성자외선)를 pyrex관의 내경 안에 삽입하였다. 그리고 pyrex관의 내경 및 외경 사이에는 지름이 1 cm인 glass bead를 충전시켰다. 이와 같이 광촉매반응기에 충전되는 glass bead에 광촉매를 코팅하기 위하여 titanium tetra-isopropoxide를 isopropanol환경에서 가수분해하여 생성된 광촉매졸(나노팩, P&T-31C)을 나노팩에서 구입하였다. 광촉매졸(나노팩, P&T-31C)의 소성 후 XRD 분석 패턴은 Fig. 2와 같은 전형적인 anatase형의 피크를 보였다. 폐가스가 pyrex관에 들어와서 접촉하는 pyrex관의 내부면과 glass bead의 표면은 나노팩에서 구입한 광촉매졸에 dip-coating하여 상온에서 10분간 건조 후에 furnace에서 450 °C의 조건으로 30분 이상 소성시키고 이러한 dip-coating 및 소성공정을 3회 반복 시행하였다.

2-1-2. 바이오필터

아크릴을 소재로 한 바이오필터를 하향류 방식으로 운전하기 위하여 제작하였다. 바이오필터 반응기는 담체를 바이오필터 상부관

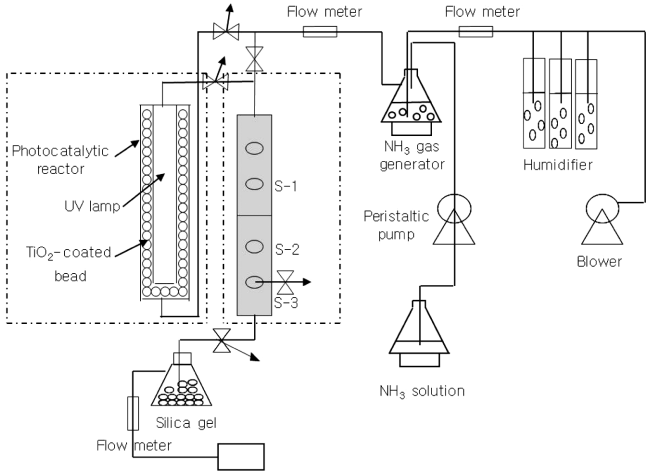

Fig. 1. Schematic diagram of hybrid system composed of photocatalytic reactor and biofilter to treat malodorous waste air containing ammonia.

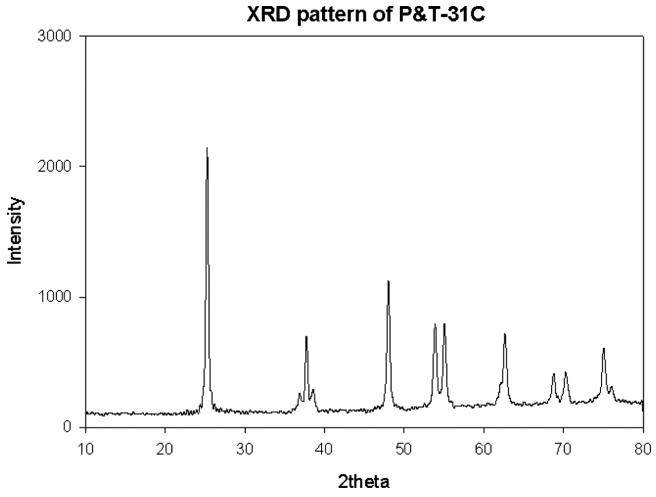

Fig. 2. XRD analysis of TiO_2 photocatalyst obtained by calcination of P&T-31C at 450 °C [Nanopac].

(내경=5 cm; 길이=30 cm) 및 하부관(내경=5 cm; 길이=30 cm)에 각각 18 cm 및 20 cm의 높이로 채워 넣어서 바이오필터(총 높이=60 cm)의 총 유효높이는 38 cm로 하였다. 하이브리드시스템 장치에는 각 port에서의 폐가스의 처리분석을 위한 4개의 sampling port를 설치하였다. 4개의 폐가스분석 sampling port 중에서 각각의 port의 위치는 feed, 광촉매반응기 출구, 바이오필터의 하부관에 채워진 담체 높이에서 위로부터 12 cm (S-3)에 위치하고 4번째 port는 바이오필터에서 처리되어 나가는 바이오필터 배출구에 설정하였다. 따라서 바이오필터에 설치된 3번째 폐가스분석 sampling port (S-3)의 바이오필터 총 유효높이에 대한 유효높이비율은 0.79이었다. 바이오필터 담체로서 코코넛 활성탄분말(Mesh(%), +150(1.0); BET, 1,107 m^2/g)을 도포한 폐타이어담체[29]와 평균 지름이 0.6mm인 compost를 동 부피로 혼합한 담체 혼합물을 사용하였다. 이와 같이 담체의 일부분은 유기담체(compost)로 선정하여 미생물에 필요한 무기영양소를 자체 공급하였고 바이오필터의 윗부분에서 peristaltic pump (Masterflex)를 이용하여 바이오필터 내의 담체의 pH와 수분 유지를 위하여 buffer solution을 바이오필터 위에서 밑으로 간헐적으로 공급되게 하였다.

2-1-3. 암모니아 함유 폐가스 공급장치

Blower (Young Nam Yasunnaga, 토출압력; 0.12 Kg_f/cm^2, 최대유량; 43 L/min)에서 공급되는 공기는 항온수조(제일과학, J-PWB2)에 의하여 약 40-50 °C로 유지되는 humidifier 칼럼 3개를 통과하여 상대습도가 95~99%를 유지하며 이 공급공기는 mixing chamber로 투입된다. 이 mixing chamber에는 1,000 ppmv의 암모니아가스(RiGas)가 약 1,500 psia의 압력으로 유지되는 봄베에서 regulator를 거쳐서 metering 밸브(Swagelok, S series: kalrez sealing)를 통과한 후에 mass flow controller (Bronkhorst, F-201D)를 사용하여 mixing chamber에 투입될 유량을 설정하였다. Mixing chamber에서 가습된 공기와 암모니아가스를 혼합하여서 하이브리드시스템의 운전조건에 설정된 인입농도로 맞춘 후에 광촉매반응기로 인입된다. 암모니아가스 봄베에서 mixing chamber까지는 1/8인치 스테인리스 스틸관으로 연결하였다. Blower에서 공기를 이송하는 관 및 mixing chamber에서 광촉매반응기까지의 이송관은 tygon관을 사용하여 배관하였다. 광촉매반응기에서 처리된 암모니아 함유 폐가스는 바이오필터시스템에서 2차 처리되기 위하여 하향류로 바이오필터로 인입된다. 하이브리드시스템의 바이오필터는 temperature controller가 부착된 heating band로 감아서 반응기의 온도유지(30 °C)를 하였고 각 장치의 fitting은 swagelok fitting으로 사용하였다.

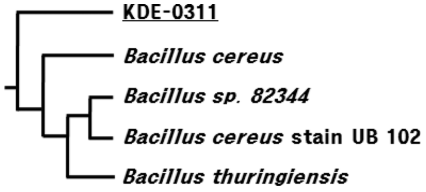

Fig. 3. Dendrogram derived from Cluster-X (Kyoto University Bioinformatics Center) of 16S rRNA gene sequences of isolate KDE-0311. Sequence was aligned with 16S rRNA sequences obtained from a BLAST search of the NCBI database.

2-2. 바이오필터 미생물 접종 및 개체수 산정

2-2-1. 미생물 고정화

암모니아의 분해미생물의 접종을 위해서 오염토양에서 분리하고 Fig. 3과 같이 동정한 암모니아 분해균주 *Bacillus cereus* KDE-0311을 생물 부착이 용이한 코코넛 활성탄분말(Mesh(%), +150(1.0); BET, 1,107 m^2/g)을 도포한 폐타이어담체[29]와 compost가 동 부피로 충전된 바이오필터의 미생물담체에 접종시켰다.

2-2-2. 미생물 개체수 산정

미생물 접종 후에 담체에 고정된 미생물 개체수는 다음과 같은 방법으로 산정하였다. 폐타이어담체와 compost 동량의 샘플 1 g에 멸균증류수 5 ml를 넣고 잘 섞은 후 5% paraformaldehyde solution에 48시간 고정하였다. 고정된 sample을 10배 희석하여 polycarbonate membrane filter (pore size 0.2 μm, ϕ25 mm)에 1 ml씩 여과한 후 건조시켰다. 건조된 filter를 slide glass에 올려놓고 DAPI (4'-6-diamidino-2-phenylindole, 0.33 mg/ml)를 10 μl를 취하고 암상자에서 1시간 염색시켰다. 염색된 filter를 멸균증류수로 씻어서 말린 뒤 Fluoro Guard Antifade Reagent 1방울씩 아래 윗면에 넣고 cover glass로 덮고 형광현미경(Axiolab, Zeiss, Germany) UV filter (G365, LP395, FT420)에서 관찰계수하였다. 모든 과정은 암실에서 행해졌다.

$$\text{TBN(total bacterial number)} = \frac{A_0 \times F_1}{F_2 \times F_3}$$

A_0: Average cell number in field
F_1: filter area
F_2: field area
F_3: filter sample volume

2-3. 암모니아 분석방법

Flame photometric detector (FPD)와 silica capillary column (30 m×0.32 mm, 4 μm thickness)을 장착한 가스크로마토그라피 (Shimazu, GC-2010AF)는 RiGas에서 주문하여 구입한 암모니아 (15.4 ppmv) 표준가스로 calibration을 수행하였고 injection port, 오븐 및 detector의 온도는 각각 100 °C, 50~230 °C와 225 °C를 유지하였다. 공기, 헬륨 및 수소의 유량은 82, 4 및 85 ml/min을 유지하

였다. 암모니아를 함유한 악취폐가스가 들어가는 바이오필터의 인입구, 처리되어 나오는 배출구 및 각 sampling port에 용량이 1 L인 테드라 백을 연결시켜서 암모니아용 검지관(Gastec, 3L, 3La 및 3M)을 사용하여 악취폐가스 내의 암모니아 농도를 측정하였다.

2-4. 미생물담체의 pH, 밀도, 내부공극율 및 moisture 양 측정

바이오필터 내부에 장착된 미생물담체의 pH 및 moisture 양 조절은 원활한 바이오필터의 운전을 위하여 반드시 필요한 요소이다. 담체의 적정 pH 유지를 위하여 미생물 배양액과 같은 buffer solution을 미량으로(2 mL/hr) peristaltic pump (Masterflex)로 간헐적으로 공급하였다. 담체의 pH는 Fig. 1에 도시된 바이오필터 S-3(원형의 opening)에서 sample을 10 g 채취하여 비이커에 담고 3차 증류수 50 ml로 교반 후 상등액 부분을 pH meter (Istek 720P)로 측정하였다. 담체의 moisture 양의 측정은 바이오필터 S-3에서 sample을 20 g씩 채취하여 비이커에 담고 dry oven (Sam Heung vacuum dry oven)안에서 24시간동안 105 °C에서 건조시킨 후 무게를 재어 건조후의 담체의 무게와 건조전의 담체의 무게 차로 함수율을 측정하였다. 한편 미생물담체의 밀도는 메스실린더 50 ml 부피의 compost를 50 ml의 비이커에서 무게를 재어 측정하였고, 폐타이어담체의 경우는 100 ml 메스실린더에서 겉보기밀도를 측정하고 다음으로 진공펌프를 이용하여 폐타이어담체의 내부공극을 물로 채운 후에 겉보기밀도를 측정하였다. 두 겉보기밀도의 차이로부터 폐타이어담체의 내부공극율을 구하였다.

2-5. 하이브리드시스템 실험

광촉매반응기와 바이오필터로 구성된 하이브리드시스템 운전의 여러 가지 단계에서 암모니아의 inlet load량과 농도를 변화시켜서 시간에 따른 하이브리드시스템에서의 암모니아 처리추이를 관찰하기 위하여 실험을 수행하였다. 암모니아를 함유한 폐가스의 처리를 위하여 하이브리드시스템을 33일(1회/1일의 회수로 총 33회 실험) 동안 6단계의 운전조건으로서 Table 1과 같은 조건으로 운전하였다. 하이브리드 시스템을 구성하는 광촉매반응기와 바이오필터는 운전하는 동안 각각 상온 및 약 30 °C로 유지되었다. 본 실험은 feed, 광촉매반응기 출구, 바이오필터 S-3(무차원 유효높이 0.79)와 바이오필터의 exit를 포함한 4개의 폐가스분석 sampling port에서 수행되었다.

2-4. 하이브리드 시스템 및 각 요소공정의 제거효율 및 제거성능

하이브리드 시스템 또는 각 요소공정의 암모니아 처리효율(removal efficiency)을 Eq. (1)에 준하여 계산하였다.

$$\text{Removal efficiency (\%)} = \frac{C_i \times C_o}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

where C_i and C_o denote the concentrations of ammonia of waste air fed to the process of concern and waste air treated by the process of concern, respectively.

또한 하이브리드 시스템 또는 각 요소공정의 암모니아 부하(inlet load) 및 제거용량(elimination capacity)을 각각 Eq. (2) 및 Eq. (3)에 준하여 계산하였다.

$$\text{Inlet load (g-N/m}^3\text{/h)} = \frac{C_i}{\tau} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Elimination capacity (g-N/m}^3\text{/h)} = \frac{C_i - C_o}{\tau} \times 100 \quad (3)$$

where C_i, C_o and τ denote the concentrations (g-N/m^3) of ammonia of waste air fed to the process of concern and waste air treated by the process of concern, and retention time (h), respectively.

3. 결과 및 고찰

3-1. 하이브리드시스템의 악취폐가스처리 실험결과

하이브리드시스템의 각 단계별 feed inlet, 광촉매반응기 출구, 바이오필터 S-3(무차원 유효높이 0.79)와 바이오필터의 exit에서 측정한 암모니아의 농도 추이는 Fig. 4와 같다. 하이브리드시스템의 운전에 있어서 각 단계별로 시간이 지나갈 때에 암모니아 총 제거효율의 추이를 Fig. 5(a)이 보여주고 있다. 하이브리드시스템 운전 1단계는 2단계보다 유입되는 악취폐가스의 암모니아 농도는 두 배이었으나 폐가스 유량은 반이었다. 따라서 암모니아의 유입부하량은 운전 1단계와 2단계가 서로 동일하였고 하이브리드시스템의 암모니아 총 제거효율은 약 80%이었으나 운전 1단계가 2단계보다 조금 낮았다. 또한 운전 3단계에서 암모니아 유입부하량이 2단계보다 약

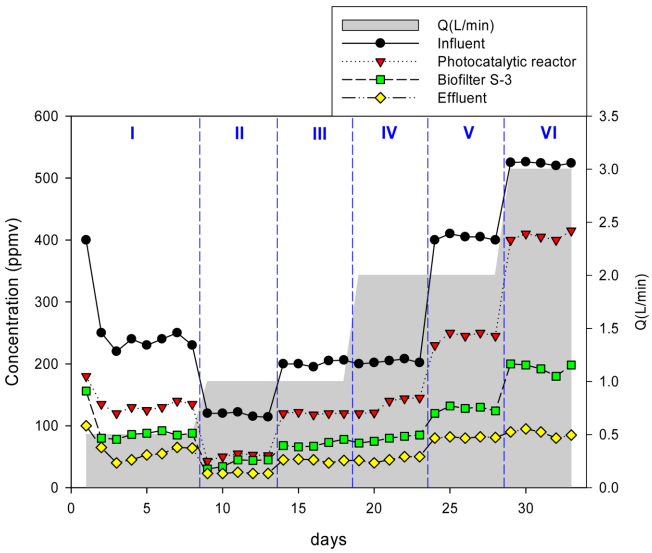

Fig. 4. Various ammonia concentrations of hybrid system at each sampling port versus time (Q, feed flow rate).

Table 1. Operating condition for each stage of hybrid system-run

Description	step1 (8 days)	step2 (5 days)	step3 (5 days)	step4 (5 days)	step5 (5 days)	step6 (5 days)
Q	0.5 L/min (0.03 m^3/hr)	1 L/min (0.06 m^3/hr)	1 L/min (0.06 m^3/hr)	2 L/min (0.12 m^3/hr)	2 L/min (0.12 m^3/hr)	3 L/min (0.18 m^3/hr)
C_{go} (NH_3)	240 ppmv	120 ppmv	200 ppmv	200 ppmv	400 ppmv	520 ppmv

Q: air flow rate
C_{go}: feed concentration
Effective height of biofilter: 0.38 m

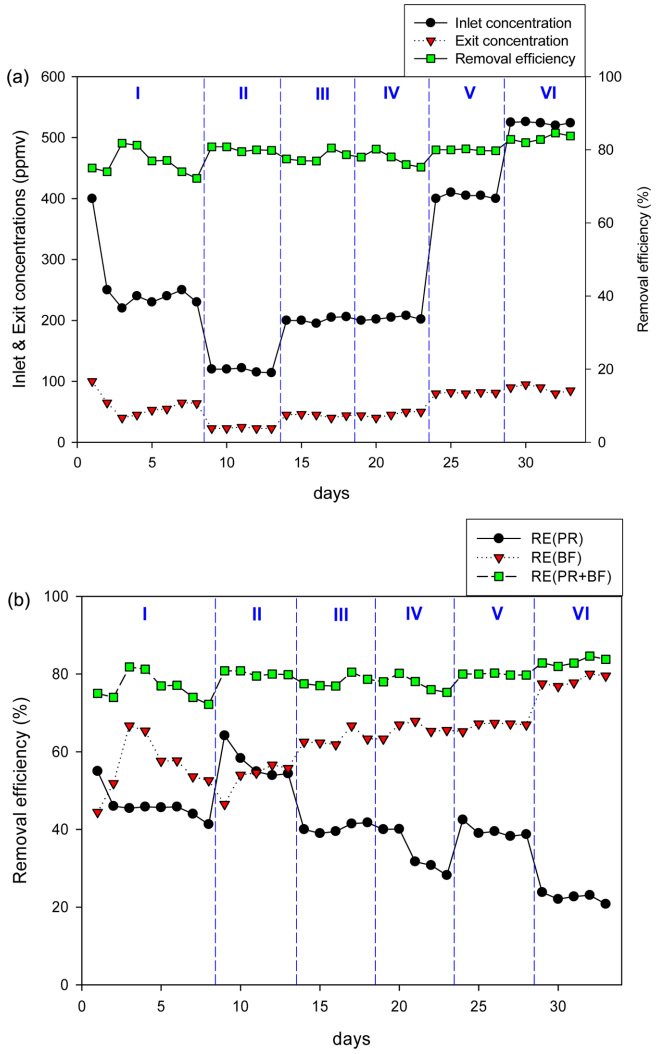

Fig. 5. (a) Total ammonia removal efficiency, inlet and exit ammonia concentrations versus time. (b) Total ammonia removal efficiency (RE(PR+BF)), photocatalytic reactor-ammonia removal efficiency (RE(PR)) and biofilter-ammonia removal efficiency (RE(BF)) versus time.

67% 제고되었음에도 불구하고 암모니아 총 제거효율은 그대로 약 80%를 유지하였다. 이러한 현상은 하이브리드시스템 운전 4단계, 5단계 및 6단계에서 운전부하가 3단계보다 각각 2배, 4배 및 7.8배 만큼 증가하였음에도 불구하고 그대로 유지되었다.

3-2. 광촉매반응기에서의 악취폐가스처리 실험결과

하이브리드시스템의 운전에 있어서 각 단계별로 시간이 지나갈 때에 광촉매반응기에서 암모니아 제거효율의 추이를 Fig. 5(b)가 보여주고 있다. 광촉매반응기의 암모니아 제거효율은 운전 1단계에서 약 45%를 유지하였으나 같은 암모니아 유입부하량의 운전조건을 가진 2단계에서 암모니아 농도는 반으로 감소하고 폐가스 유량은 두배로 증가하였을 때에 광촉매반응기의 암모니아 제거효율은 65%로 급등하고 약 55%를 유지하였다. 운전 3단계에서 농도가 200 ppmv로 증가하여 광촉매반응기의 암모니아 제거효율은 40%로 급감하였고, 운전 4와 5단계에서 같은 농도를 유지한 채 유량이 두배로 증가하거나 추후에 암모니아농도를 400 ppmv로 증가시켰을 때에 암모니아 유입부하량이 2배 내지 4배로 증가한 결과 광촉매반응기의 암모니아 제거효율은 30%까지 감소하였다가 제고되어 다시 40%를 유지하였다. 또한 운전 3단계보다 암모니아 유입부하량이 7.8배 만큼 증가한 마지막 운전 6단계에서는 광촉매반응기의 암모니아 제거효율은 약 22%까지 감소하였다. 따라서 광촉매반응기에서의 암모니아 제거효율은 하이브리드시스템의 운전조건에 따라서 광촉매반응기로의 암모니아 유입부하량이 증가함에 따라서 광촉매반응기의 암모니아 제거효율은 감소하였다. 또한 같은 암모니아 유입부하량일지라도 암모니아농도가 클 때보다 적은 경우에 광촉매반응기의 암모니아 제거효율은 상대적으로 높았다. 한편 톨루엔, 황화수소 및 암모니아를 동시 함유한 폐가스를 처리한 Lee와 Lim[28]의 연구결과에서 암모니아는 암모니아 흡수조(유동상 호기조 및 무산소조)에서 대부분 처리되어 약 55%가 처리되었으며 광촉매반응기에서는 약 22%가 처리되었다. 이러한 광촉매반응기에서의 처리효율은 본 연구의 마지막 운전 6단계의 광촉매반응기의 암모니아 처리효율과 같았다.

3-3. 바이오필터에서의 악취폐가스처리 실험결과

하이브리드시스템의 운전에 있어서 각 단계별로 시간이 지나갈 때에 바이오필터에서 암모니아 제거효율의 추이를 Fig. 5(b)가 보여주고 있다. 암모니아 처리를 위한 2차공정이고 주공정인 바이오필터에서 운전 1단계에서 암모니아 제거효율은 약 67%에서 50%까지 감소하였다가 운전 2단계에서 55%까지 증가하였다. 또한 바이오필터로의 암모니아의 유입부하량이 계속 증가함에도 불구하고 하이브리드시스템 운전 3, 4와 5단계에서 바이오필터의 암모니아 제거효율은 각각 62, 66과 68%로 계속 증가하였다. 그리고 바이오필터로의 암모니아의 유입부하량이 최대인 마지막 운전 6단계에서 바이오필터의 암모니아 제거효율은 약 78%까지 제고되었다. 이와 같이 바이오필터의 경우는 광촉매반응기의 경우와 반대로 시간이 경과하면서 암모니아 유입부하량이 증가함에도 불구하고 바이오필터의 암모니아 제거효율은 지속적으로 약 78%까지 증가하였다. Lee 등[25]의 바이오필터에 의한 암모니아처리에 관한 연구결과에 의하면 바이오필터 유효높이가 44 cm로서 본 연구에서보다 약 16% 만큼 바이오필터 유효높이가 컸으나 본 연구의 운전 4단계까지의 암모니아 유입부하량의 경우에는 거의 암모니아 제거효율 100%를 보였고 본 연구의 운전 5와 6단계까지의 암모니아 유입부하량의 경우에는 암모니아 제거효율 약 80%를 보였다. 따라서 Lee 등[25]의 연구결과에서의 운전 4단계까지 및 운전 5와 6단계의 암모니아 제거효율은 각각 본 연구의 운전 4단계까지의 암모니아 처리효율보다 훨씬 높았고 본 연구의 운전 5와 6단계의 암모니아 제거효율과 비슷하였다. 이 현상은 하이브리드시스템의 요소공정 중에서 선 공정인 광촉매반응공정에서 암모니아 산화반응으로 생성된 N_2와 N_2O[5,11] 및 기타 질소산화물[5]로 인하여 후 공정인 바이오필터로 유입되는 폐가스의 조성이 바뀌어서 바이오필터에 충전된 미생물담체에 부착된 미생물이 적응하는 순치과정에 기인한다고 사료된다.

3-4. 하이브리드시스템 및 각 요소공정의 암모니아 제거용량 (elimination capacity)

하이브리드시스템의 운전에 있어서 암모니아 총 제거용량 및 하이브리드 시스템으로 인입되는 암모니아 부하인 암모니아 총 부하의 거동이 Fig. 6과 같이 관찰되었다. 암모니아 총 제거효율이 약

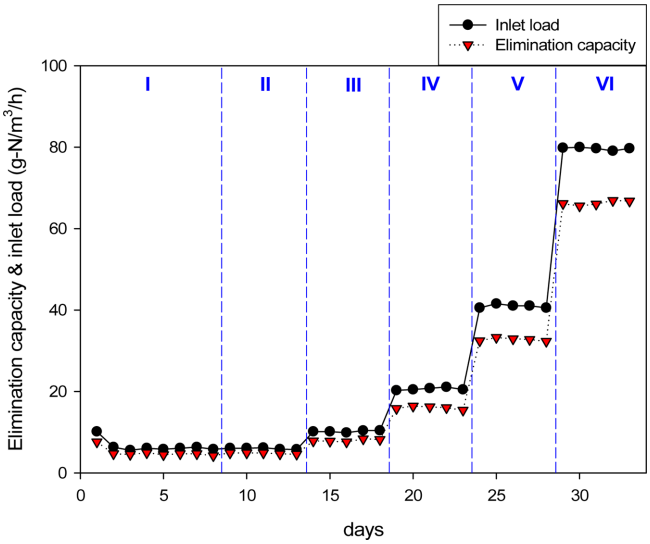

Fig. 6. Elimination capacity (EC_{total}) and inlet load (IL_{total}) of ammonia versus time (The empty bed contact time (EBCT) of biofilter was used as a retention time instead of EBCT of total hybrid system to calculate not only the elimination capacity (EC_{total}) but also the inlet load (IL_{total}) of total hybrid system).

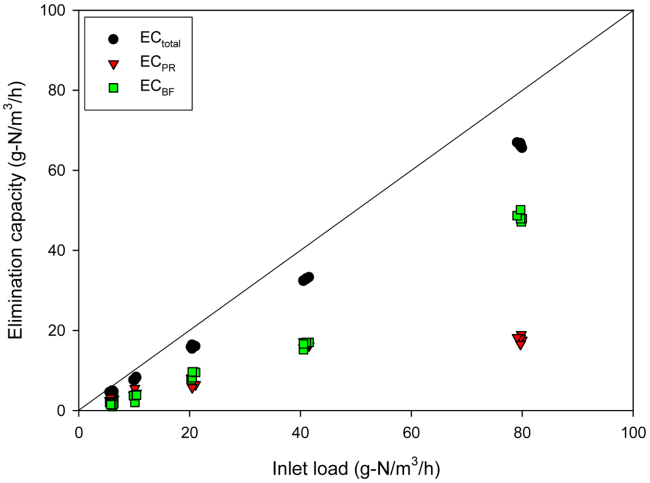

Fig. 7. Elimination capacity versus inlet load (IL_{total}) of ammonia at the exit of hybrid system: 1. Hybrid system(total), ●; 2. Photocatalytic reactor, ▼; 3. Biofilter, ■ (The empty bed contact time (EBCT) of biofilter was used as a retention time instead of EBCT of photocatalytic reactor or EBCT of total hybrid system to calculate not only the elimination capacity (EC_{PR}) of photocatalytic reactor but also the elimination capacity (EC_{total}) of total hybrid system and to compare the contributions of photocatalytic reactor and biofilter to the elimination capacity (EC_{total}) of total hybrid system).

80%를 Fig. 5(a)에서 유지한 바와 같이 하이브리드시스템의 암모니아 총 제거용량은 총 부하의 약 80%를 Fig. 6과 같이 운전기간 전체에 걸쳐서 유지하였다. 하이브리드시스템의 운전에 있어서 각 운전단계에서의 암모니아 총 부하에 대응되는 하이브리드시스템 전체의 암모니아 총 제거용량(EC_{total}), 광촉매반응기에 의한 암모니아 제거용량(EC_{PR}) 및 바이오필터에 의한 암모니아 제거용량(EC_{BF})을 Fig. 7과 같이 나타내었다. 암모니아 총 제거용량(하이브리드시스템 전체)에 대한 광촉매반응공정과 바이오필터공정 각각의 공헌도를 비교하기 위하여 하이브리드시스템 전체, 광촉매반응공정과 바이오필터공정 각각의 암모니아 제거용량 산출에 요구되는 하이브리드시스템 전체 및 각 공정의 체류시간(τ)을 Eq. (3)에서 각각 바이오필터의 empty bed contact time으로 대치하였다. 부연하면 주공정인 바이오필터 단위부피당 광촉매반응기에 의한 단위시간당 암모니아 제거량을 산출하여 부공정인 광촉매반응기에 의한 EC_{PR}으로 정의하고 주공정인 바이오필터에 의한 EC_{BF}과 비교하는 것이다. 그에 따라서 하이브리드시스템 전체의 EC_{total}은 부공정인 광촉매반응기에 의한 EC_{PR}과 주공정인 바이오필터에 의한 EC_{BF}의 합으로 정의된다. Fig. 7에 의하면 광촉매반응기에 의한 최대 EC_{PR}은 약 16 g-N/m^3/h이고, 바이오필터에 의한 EC_{BF}은 암모니아 총 부하가 작은 경우에는 암모니아 총 부하증가에 따른 EC_{BF}의 증가추세가 미약하였으나 암모니아 총 부하가 큰 경우에는 암모니아 총 부하증가에 따른 EC_{BF}의 증가추세가 급격하게 커졌다. 하이브리드시스템 운전 6단계에서 EC_{total}과 총 부하는 각각 약 64 g-N/m^3/h 및 약 80 g-N/m^3/h이었다. 따라서 하이브리드시스템 운전 6단계에서 암모니아 총 부하가 약 80 g-N/m^3/h일 때에 광촉매반응기에서의 EC_{PR}은 약 16 g-N/m^3/h이었고, 주공정인 바이오필터에 걸리는 암모니아 부하는 나머지인 약 64 g-N/m^3/h이고 주공정인 바이오필터의 EC_{BF}은 약 48 g-N/m^3/h로 산출되었다. 이러한 바이오필터의 EC_{BF}은 Kim 등[26]의 연구결과로서 최대 암모니아 제거용량인 1,200 g-N/m^3/day와 거의 일치하였다.

3-5. 바이오필터 담체 특성

본 실험에서 사용된 것과 동일한 compost의 겉보기밀도는 0.37 g/ml이었고 본 실험에서 사용된 것과 동일한 폐타이어담체의 겉보기 밀도는 0.31 g/ml이었고 내부공극율은 24%이었다[25]. 한편 폐타이어담체와 compost의 혼합물인 바이오필터 미생물 담체의 pH와 함수율은 각각 본 실험과 유사한 운전조건으로 운전된 바이오필터[25]의 미생물담체의 pH(7.0과 7.5 사이) 및 함수율(폐타이어담체, 55%; compost, 60%)과 비슷한 값들을 보였다.

3-5-1. 미생물 개체수 산정결과

하이브리드시템 운전 후에 바이오필터 S-3 내부에서 채취한 미생물 담체 1 g을 DAPI 염색시켜 형광현미경으로 관찰·계수한 미생물 개체 수는 1.25×10^9/g이었다.

4. 결 론

암모니아를 포함한 악취폐가스를 처리하기 위하여 여러 운전 조건 하에서의 광촉매반응기와 바이오필터로 구성된 하이브리드시스템의 암모니아 총 제거효율은 모든 운전 단계에서 약 80%를 유지하였으며 이러한 현상은 하이브리드시스템의 운전부하가 운전 단계별로 커졌음에도 불구하고 그대로 유지되었다. 광촉매반응기에서의 암모니아 제거효율은 하이브리드시스템의 운전조건에 따라서 광촉매반응기로의 암모니아 유입부하량이 증가함에 따라서 광촉매반응기의 암모니아 제거효율은 최고 65%에서 약 22%로 감소하였으며, 같은 암모니아 유입부하량일지라도 암모니아농도가 클 때보다 적은 경우에 광촉매반응기의 암모니아 제거효율은 상대적으로 높았다. 반면에 바이오필터의 경우는 암모니아 총 부하가 가장 작은 운전 1~2단계에서 암모니아 제거효율이 50~60% 밖에 되지 않아서 바이

오필터 효율이 현저히 억제되었으나 광촉매반응기의 경우와 반대로 시간이 경과하면서 암모니아 유입부하량이 증가함에도 불구하고 바이오필터의 암모니아 제거효율은 지속적으로 약 78%까지 증가하여서 Lee 등[25]의 연구결과에서의 바이오필터 암모니아 제거효율과 비슷하게 도달하였다. 하이브리드시스템 운전 6단계에서 암모니아 총 부하가 약 80 g-N/m^3/h일 때에 광촉매반응기에서의 암모니아 제거용량은 약 16 g-N/m^3/h이었고, 주공정인 바이오필터에 걸리는 암모니아 부하는 나머지인 약 64 g-N/m^3/h이고 주공정인 바이오필터의 암모니아 제거용량은 약 48 g-N/m^3/h로 산출되었다. 이러한 바이오필터의 암모니아 제거용량은 Kim 등[26]의 연구결과로서 최대 암모니아 제거용량인 1,200 g-N/m^3/day와 거의 비슷하였다.

감 사

이 논문은 대구대학교 학술연구비지원(혹은 일부지원)에 의한 논문입니다.

참고문헌

1. Kaneko, M., Gokan, G., Katakura, N., Takei, Y. and Hoshino, M., "Artificial Photochemical Nitrogen Cycle to Produce Nitrogen and Hydrogen from Ammonia by Platinized TiO_2 and Its Application to a Photofuel Cell," *Chem. Commun.*, 1625-1627(2005).
2. Jester, R. C., P.E. and Malone, G. W., "Respiratory Health on the Poultry Farm, National Ag Safety Database (NASD), http://www.cdc.gov/nasd/docs/d000101-d000200/d000146/d000146.html.
3. Mozzanega, H., Herrmann, J. M. and Pichat, P., "Ammonia Oxidation over UV-irradiated Titanium Dioxide at Room Temperature," *J. Phys. Chem.*, **83**(17), 2251-2255(1979).
4. Chang, J. G., Ju, S. P., Chang, C. S. and Chen, H. T., "Adsorption Configuration and Dissociative Reaction of NH_3 on Anatase (101) Surface with and without Hydroxyl Groups," *J. Phys. Chem. C*, **113**(16), 6663-6672(2009).
5. Kolinko, P. A. and Kozlov, D. V., "Products Distribution During The Gas Phase Photocatalytic Oxidation of Ammonia over the Various Titania Based Photocatalysts," *Appl. Catal. B: Environ.,* **90**, 126-131(2009).
6. Geng, Q., Guo, Q., Cao, C. Zhang, Y. and Wang, L., "Investigation into Photocatalytic Degradation of Gaseous Ammonia in CPCR," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(13), 4363-4368(2008).
7. Yamazoe, S., Okumura, T. and Tanaka, T., "Photo-oxidation of NH_3 over Various TiO_2," *Catal. Today*, **120**, 220-225(2007).
8. Zendehzaban, M., Sharifnia, S. and Hosseini, S. N., "Photocatalytic Degradation of Ammonia by Light Expanded Clay Aggregate (LECA)-coating of TiO_2 Nanoparticles," *Korean J. Chem. Eng.,* **30**(3), 574-579(2013).
9. Yamazoe, S., Okumura, T., Hitomi, H., Shishido, T. and Tanaka, T., "Mechanism of Photo-Oxidation of NH_3 over TiO_2: Fourier Transform Infrared Study of the Intermediate Species," *J. Phys. Chem. C*, **111**(29), 11077-11085(2007).
10. Teramura, K., Tanaka, T., Yamazoe, S., Arakaki, K. and Funabiki, T., "Kinetic Study of photo-SCR with NH_3 over TiO_2," *Appl. Catal. B: Environ.*, **53**, 29-36(2004).
11. Altomare, M., Chiarello, G., L., Costa, A., Guarino, M. and Selli, E., "Photocatalytic Abatement of Ammonia in Nitrogen-containing Effluents," *Chem. Eng. J.*, **191**, 394-401(2012).
12. Guarino, M., Costa, A. and Porro, M., "Photocatalytic TiO_2 Coating-to Reduce Ammonia and Greenhouse Gases Concentration and Emission from Animal Husbandries," *Bioresour. Technol.*, **99**, 2650-2658(2008).
13. Dong, Y., Bai, Zh., Liu, R. and Zhu, T., "Preparation of Fibrous TiO_2 Photocatalyst and its Optimization Towards the Decomposition of Indoor Ammonia Under Illumination," *Catal. Today*, **126**, 320-327(2007).
14. Hirai, M., Ohtake, M. and Shoda, M., "Removal Kinetics of Hydrogen Sulfide, Methanethiol and Dimethyl Sulfide by Peat Biofilters," *J. Ferment. Bioeng.,* **70**, 334-339(1990).
15. Chris, E., Chris, Q., Peter, B., Jay, W. and Dirk, A., "Odor and Air Emissions Control Using Biotechnology for Both Collection and Wastewater Treatment Systems," *Chem. Eng. J.*, **113**, 93-104(2005).
16. Islander, R. I., Devinny, J. S., Mansfield, F., Postyn, A. and Shin, H., "Microbial Ecology of Crown Corrosions in Sewers," *J. Environ. Eng.* **117**, 751-770(1990).
17. Oyarzun, P., Arancibia, F., Canales, C. and Aroca, G. E., "Biofiltration of High Concentration of Hydrogen Sulfide Using *Thiobacillus thioparus*," *Process Biochem.,* **39**(2), 165-170(2003).
18. Cho, K.-S., Ryu, H. W. and Lee, N. Y., "Biological Deodorization of Hydrogen Sulfide Using Porous Lava as a Carrier of *Thiobacillus thioxidants*," *J. Biosci. Bioeng.*, **90**, 25-31(2000).
19. Wani, A. H., Branion, M. R. and Lau, A. K., "Effects of Periods of Starvation and Fluctuating Hydrogen Sulfide Concentration on Biofilter Dynamics and Performance," *J. Hazard. Mater.*, **60**, 287-303(1998).
20. Chung, Y.-C., Huang, C. and Tseng, C.-P., "Biodegradation of Hydrogen Sulfide by a Laboratory-scale Immobilized *Pseudomonas putida* CH11 Biofilter," *Biotechnol. Prog.*, **12**, 773-778(1996a).
21. Chung, Y.-C., Huang, C. and Tseng, C.-P., "Operation Optimization of *Thiobacillus thioparus* CH11 in a Biofilter for Hydrogen Sulfide Removal," *J. Biotechnol.*, **52**, 31-38(1996).
22. Chung, Y.-C., Huang, C. and Tseng, C.-P., "Biological Elimination of H_2S and NH_3 from Wastegases by Biofilter Packed with Immobilized Heterotrophic Bacteria," *Chemosphere,* **43**, 1043-1050 (2001).
23. Cox, H. H. J. and Deshusses, M. A., "Co-treatment of H_2S and Toluene in a Biotrickling Filter," *Chem. Eng. J.*, **87**, 101-110(2002).
24. Shareefdeen, Z., Herner, B., Webb, D., Verhaeghe, L. and Wilson, S., "An Odor Predictive Model for Rendering Applications," *Chem. Eng. J.*, **113**, 215-220(2005).
25. Lee, E. J., Park, S. W., Nam, D. V., Chung, C. H. and Lim, K-.H., "Treatment of Malodorous Waste Air Containing Ammonia Using Biofilter System," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK*), **48**(3), 391-396(2010).
26. Kim, N.-J., Hirai, M. and Shoda, M., "Comparison of Organic and Inorganic Packing Materials in the Removal of Ammonia Gas in Biofilters," *J. Hazard. Mater.,* **B72**, 77-90(2000).
27. Chen, Y.-X., Yin, J. and Wang, K.-X., "Long-term Operation of Biofilters for Biological Removal of Ammonia," *Chemosphere*, **58**, 1023-1030(2005).
28. Lee, E. J. and Lim, K-.H., "Treatment of Malodorous Waste Air Using Hybrid System," *Korean Chem. Eng. Res.*(*HWAHAK KONGHAK*), **48**(3), 382-390(2010).
29. Lim, K-.H., Jung, Y-.J., Park, L. S. and Min, K-.S., "Preparation and Characteristics of Media from Waste Tire Powder for Wastewater Treatment," *Korean Chem. Eng. Res.*(*HWAHAK KONGHAK*), **39**(5), 600-606(2001).