

생물살수여과법을 이용한 공기 중 VOC 제거 기술 Technology of VOC Removal in Air by Biotrickling Filter

원 양 수* · Marc A. Deshusses¹⁾

영남대학교 토목도시환경공학부

¹⁾Department of Chemical and Environmental Engineering,
University of California Riverside, CA 92521 USA

(2002년 4월 16일 접수, 2002년 10월 11일 채택)

Yang-Soo Won* and Marc A. Deshusses¹⁾

School of Civil, Urban and Environmental Engineering, Yeungnam University

¹⁾*Department of Chemical and Environmental Engineering,
University of California Riverside, CA 92521 USA*

(Received 16 April 2002, accepted 11 October 2002)

Abstract

Biological methods are frequently used for treatment of contaminated air, containing volatile organic compounds and odor compounds in low concentrations and high flow rate of air streams. For more than 20 years, biofilter has been recognized as a cost effective technology for the purification of contaminated air. Most commercial applications before 1990 were for control of odors. In the past decades major progress has been accomplished in the development of vapor phase bioreactor, in particular biotrickling filters. Biotrickling filters are more complex than biofilters, but are usually more effective, especially for the treatment of compounds which are difficult to degrade or compounds that generate acidic by-products. While the level of understanding of biotrickling filtration process for VOCs still remains limited, the evidence success of biotreatment of VOC in air resulted in pursuing active research. This paper presents fundamental and practical aspect of VOCs treatment from air in biotrickling filter. Special emphasis is given to the operating parameters and the factors influencing performance for biotrickling filter.

Key words : Biofiltration, Biotrickling filter, Waste gas treatment, Volatile organic compounds (VOCs)

1. 서 론

오염된 공기를 생물학적 방법으로 처리하는 방법은 다소 생소한 방법으로 취급되나, 오래 전부터 약

취제거 방법으로 토양탈취방법이 이용되어 왔다. 최근에는 생물학적 방법으로 여러 종류의 대기오염물질을 제거하는 방법으로 연구되고 있으며, 특히 광학스모그를 유발하는 휘발성 유기물질 (VOC: Volatile Organic Compound)에 적용하여 실용화 가능성이 매우 높아지고 있다. 기존에 VOC처리에는 활성탄 흡착법, 소각, 촉매소각 등이 이용되어 왔다. 그러

* Corresponding author

Tel : +82-(0)54-810-2543, E-mail : yswon@yu.ac.kr

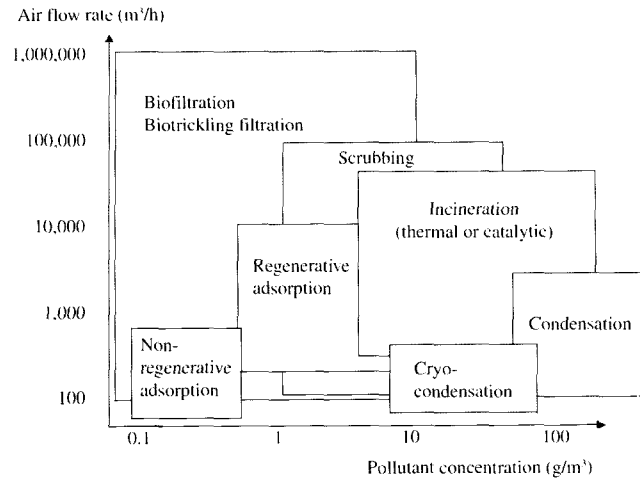


Fig. 1. Applicability of various air pollution control technologies based on air flow rates and concentrations to be treated.

나 흡착방법은 흡착 후 VOC를 최종적으로 처리하기 위해 후처리 시설이 필요하고 흡착제 재생 등 운전 경비가 많이 소요되고, 소각방법은 저농도의 VOC를 처리하기 위해서는 에너지 비용이 많이 드는 등 여러 가지 문제점을 가지고 있다(Won and Han *et al.*, 2002).

그림 1에는 현재 VOC제거에 이용되는 기존의 방법에 대하여 처리 가능한 VOC 농도와 처리용량을 나타내었다(Kosteltz and Finkelstein, 1996). 그림 1에 나타낸 바와 같이 생물학적 처리 방법은 10g/m³ (Toluene 기준 2430 ppmv) 이하의 저농도 VOC를 10⁶ m³/h까지 처리할 수 있는 반면, 소각(촉매소각 포함), 응축법 등은 고농도 VOC를 처리할 수 있는 방법이다. 현재 산업체에서 통상적으로 배출되고 있는 VOC 배출농도와 유량을 감안한다면 생물학적 처리 방법은 VOC제거에 기술적으로 실용화 가능성 크며 경제성이 높은 기술이다.

또한 생물학적 처리방법은 공기 중 VOC처리에 있어 기존의 방법과 달리 end of pipe 공정인 친환경적인 방법으로써 처리 후 부산물이 거의 없고, 화학적 처리방법과 달리 첨가되는 화학약품이 없어 폐수발생이 없으며 또한 에너지 사용량도 매우 낮아 각광을 받고 있으나, 생물학적 난분해성 물질의 경우 처리속도가 낮은 것이 단점으로 지적되고 있다. 따라서 최근 생물학적 방법으로 오염된 공기를 처

Table 1. Basic distinctions between types of biological waste gas purification systems.

Microbial flora	Aqueous phase	
	Moving	Stationary
Dipersed	Bioscrubber	-
Moiilized	Biotrickling filter	Biofilter

리하는 반응속도와 효율을 증진시키기 위해 다양한 방법이 시도되고 있다. 현재 VOC처리에 고려되고 있는 생물학적 방법으로는 biofilter(생물여과법), biotrickling filter(생물살수여과법), bioscrubber(생물세정법), membrane bioreactor(생물막법), rotating biological contactor(생물회전접촉법), activated sludge/suspended bioreactor(활성오니/부유물질 생물반응법) 등이 있다(Kennes and Veiga, 2001). 이들 중 생물여과법은 이미 1950년대부터 토양을 이용하여 악취물질(H₂S, NH₃, Mercaptane, Dimethyl amine)을 처리하는데 이용되어 왔으며, 1980년대에 들어 퇴비 및 부식질 등을 매체로한 연구가 진행되어 왔다(Kennes and Thalasso, 1998; Yang and Allen, 1994a, b).

표 1에는 대기오염물질을 처리에 널리 이용되는 생물학적처리방법 중 생물세정법, 생물살수여과법, 생물여과법의 특성을 비교하여 나타내고 있다(Ottengraf, 1986). 생물세정법은 배양된 미생물이 포함된 살수액을 탑상부에서 분무하여 대기오염물질을 용해시

Table 2. Comparison of biofiltration, biotrickling filtration and conventional air pollution control techniques.

Control technology	Advantages	Disadvantages
Biotrickling filtration	<ul style="list-style-type: none"> - Simple and low cost technology - Medium capital cost and low operating costs - Effective removal - Treats effectively acid producing contaminants - Low pressure drop 	<ul style="list-style-type: none"> - More complex to construct and operate than biofilters - Clogging by growing biomass if too much nutrient is added and high concentrations of VOCs are treated
Biofiltration	<ul style="list-style-type: none"> - Simple and low cost technology - Low operating and capital costs - Effective removal of low concentrations - Low pressure drop - No further waste streams produced 	<ul style="list-style-type: none"> - Relatively large footprint requirement - Medium replacement every 2-5 years - Less suitable for high concentrations than biotrickling filters - Moisture and pH sometimes difficult to control - Particulate matter may clog the bed
Wet scrubbing	<ul style="list-style-type: none"> - Medium capital costs - Can operate with particulate in gas stream - Relatively small footprint - Ability to handle variable loads - Well proven technology 	<ul style="list-style-type: none"> - Very high operating costs - Reduced performance by scale deposit - Need for complex chemical feed systems - Does not remove most VOCs - Requires toxic and dangerous chemicals
Carbon adsorption	<ul style="list-style-type: none"> - Short retention time/small unit - Consistent, reliable operation - Moderate capital costs 	<ul style="list-style-type: none"> - extremely high operating costs - Carbon life reduced by moist - Creates secondary waste streams (spent carbon) - Medium pressure drop
Incineration	<ul style="list-style-type: none"> - Effective removal of compounds irrespective of nature and concentration - Suitable for very high loads Performance is uniform and reliable - Small footprint 	<ul style="list-style-type: none"> - High operating and capital costs - High flow/ low concentrations not cost-effective - Usually requires additional fuel - Creates a secondary waste stream (NO_x) - Scrutinized by the public

킨 후 생물반응조에서 제거하는 방법으로 탑의 구조로 볼 때 기존의 분무세정탑과 유사한 방법이다. 생물살수여과법과 생물여과법은 미생물을 탑내 충전제 또는 토양(또는 부식질)에 배양하여 오염물질을 제거하는 방법으로 두 방법의 차이는 생물살수여과법은 생물여과법과 달리 미생물막이 부착된 충전층에 영양소가 포함된 수용액이 연속 살수되는 방법으로 두 방법의 원리는 매우 유사하다.

표 2는 생물살수여과법과 생물여과법 및 기존에 대기오염제어 방법의 장단점을 비교하여 나타내었다. 생물살수여과법은 생물여과법에 비해 공정이 약간 복잡하나, 유지 관리(압력 강하가 적고, 중간생성물로 유기산이 생성되는 공정에서 pH 조절이 용이성 등)가 쉽고 오염물질 종류 및 농도 등의 변화에 의한 대응력이 뛰어난 장점을 가지고 있다(Deshusses and Cox, 2001). 생물살수여과법은 충전제 표면에 미생물이 과량으로 생성될 경우 기/액 물질전달과 미생물의 활성도가 떨어져 제거효율 낮아지므로, 과도한 미생물 성장을 조절하는 기술 개발이 요

구되고 있다.

본 논문에서는 공기 중 VOC처리에 있어 기존의 대기오염제어 방법의 단점을 보완할 수 있는 대안으로 시도되고 생물학적 처리방법 중 생물살수여과법의 원리를 소개하고 VOC 분해 특성 및 성능에 미치는 영향 인자를 분석 고찰하였다.

2. VOC제거 생물살수여과법 원리

생물살수여과법의 공정은 그림 2와 같으며, 그림에 나타나 있는 바와 같이 VOC가 포함된 공기가 미생물막이 부착된 충전탑 상부 또는 하부로 주입되며, 살수액 즉 미생물 영양매체액(N, P, K 및 각종 미량 영양소(미네랄 등) 포함)은 탑상부에서 노즐 또는 분배기를 통해 분무되며 충전탑 내부에 충전된 충전제 표면에 부착되어 있는 미생물막의 표면으로 흐르게 된다. 이는 기존의 흡수탑과 같은 원리이나 살수액이 탑하부로 모여지면 탑상부로 다시

공급되어 재순환되는 일종의 폐쇄계로 폐수가 거의 발생되지 않는 장점을 가지고 있다. 외부에서 공급되는 살수액은 미생물에 의해 소비된 영양제의 양 또는 그보다 약간 과량으로 소량씩 외부에서 공급되어 소모된 영양제를 보충하게 된다. 생물살수여과법은 매체가 액체이므로 처리대상 물질의 부산물에 의해 pH가 변할 경우 쉽게 조절할 수 있으므로 생물여과법의 단점을 보완할 수 있다.

일반적으로 생물살수여과탑내에서의 기체/액체의 흐름방향은 물에 용해성이 큰 H₂S와 NH₃는 기체 배출부에서 탈기(stripping)를 방지하기 위해 향류식(counter current) 방법이 이용되며 사용하며, VOC와 같이 물에 대한 용해성이 낮은 물질의 경우에는 병류(courent)가 이용된다.

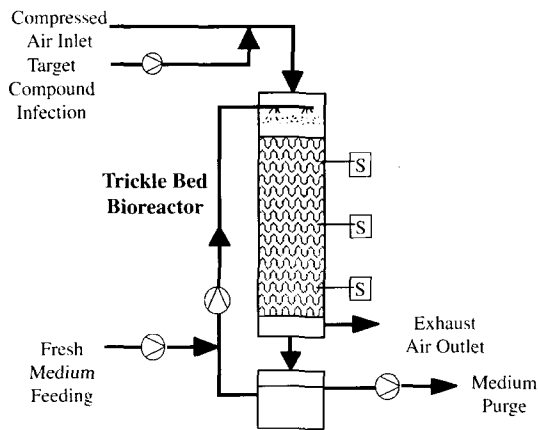


Fig. 2. Schematic principle of biotrickling filtration.

그림 3에는 생물살수여과법에 의한 VOC 제거 과정과 생물학적 분해 메커니즘이 간략하게 표현되어 있다. 그림 2에 나타나 있는 바와 같이 불활성 충전제에 부착되어 있는 미생물막은 공기와 접촉하는 미생물막 부분은 생물학적으로 활성화되어 있으며, 미생물막 내부(충진제에 부착된 부분)는 비활성화되어 있는 구조를 가지고 있다. 그리고 공기와 접촉되는 미생물막은 살수액이 젖어 있는 부분과 젖어 있지 않은 부분으로 구분되어 있으며, 두 부분은 모두 활성화되어 있다. 미생물은 성장하기 위해서는 수분이 필수적이거나 일반적으로 공기와 접촉하는 미생물막이 젖어 있는 부분은 물질전달저항이 큰 반면, 젖어 있지 않은 부분은 물질전달 저항이 작다. 이는 미생물막이 젖어 있는 부분의 물질전달 과정은 기체/액체/고체(미생물)이나, 젖어 있지 않은 부분은 기체/고체(미생물)과정이므로 기체/액체의 물질전달저항이 없게 된다. 따라서 기체/액체간의 저항이 클 경우 기타의 운전조건을 동시에 고려하여 탑상부에 공급되는 살수액의 양을 적절히 조절하여 물질전달저항을 최소화시켜야 한다. 또한 미생물이 과량으로 충전제에 부착될 경우 산소전달이 원활하지 않아 충전제에 부착된 미생물 중 미생물막 안쪽 부분의 상당부분은 비활성화되어 처리 효율을 저하시킨다. 이러한 미생물과잉 성장을 조절하기 위해 NaOH, NaClO, NaCl 등의 첨가에 의한 화학적 방법과 물리적 방법으로 미생물 양을 감량시키는 방법이 이용되고 있으나 처리 후 미생물 활성도가 떨어져 제거율이 낮아지는 등 적용에 한계를 나타내고 있다(Cox and Deshusses, 1999). 이러한 문제점을 해

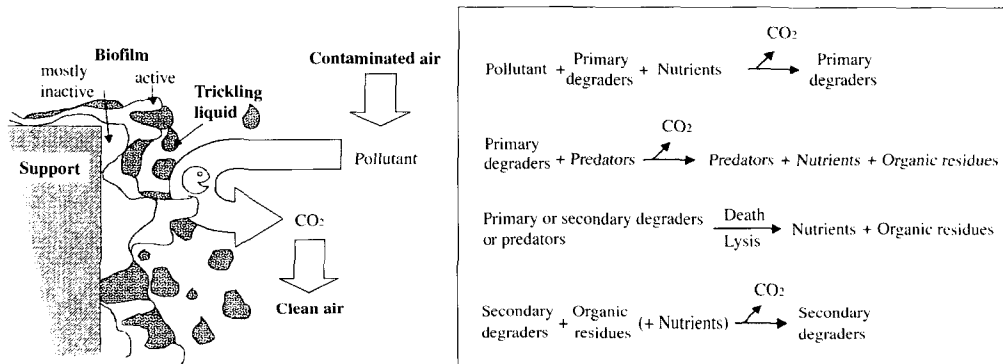


Fig. 3. Mechanism of pollutant removal and main biological processes involved in biotrickling filter.

결하기 위해 주기적인 역세척과 살수액의 빈영양소 조건으로 이 같은 단점을 보완할 수 있다는 연구결과가 보고되고 있다 (Smith *et al.*, 1998).

물에 용해된 VOC 또는 생물막에 흡착된 VOC는 미생물에 의해 분해되는데 미생물은 호기성 박테리아 (aerobic heterotroph)로써 처리대상물질 VOC는 미생물의 생장에 필요한 탄소원 또는 에너지원으로 사용된다. 또한 미생물 성장 또는 유지에 필요한 영양분은 물 속에 첨가된 영양분이 이용된다. 반면 H₂S 또는 NH₃ 제거에는 autotroph가 이용되며 처리 물질은 에너지원으로 이용되며, CO₂는 미생물 성장에 필요한 탄소원으로 이용된다. dimethyl sulfide, dimethyl disulfide는 aerobic heterotroph과 autotroph 두 종류의 미생물군에 의해 분해된다 (Deshusses and Cox, 2001). 어떠한 경우에서도 미생물에 의한 하·폐수처리에서와 같이 여러 종류의 미생물 작용에 의해 이루어진다. 생물살수여과법은 오염물질이 공기와 함께 투입되므로 생물막에서는 호기성 분해가 이루어지나, 산소의 물질전달이 이루어지지 않는 미생물막 내부에서는 혐기성 분위기가 형성되므로 호기성 조건에서 잘 이루어지지 않는 NO_x 환원이 동시에 이루어지는 장점이 있다.

3. 생물살수여과방법에서 VOC 분해특성

생물여과법에서 사용되고 있는 용어는 제거율 (removal efficiency), 제거용량 (elimination capacity), 부하율 (load rate), 공탐체류시간 (empty bed retention time) 등이 사용되고 있으며, 통상 부하량과 공탐체류시간에 의해 VOC의 제거율과 제거용량이 결정된다.

$$\text{Removal Efficiency (RE)} = \frac{C_{\text{inlet}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{inlet}}} \times 100 (\%)$$

$$\begin{aligned} \text{Elimination Capacity (EC)} \\ = \frac{C_{\text{inlet}} - C_{\text{out}}}{V} \times Q \quad (\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{hr}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\text{Empty Bed Retention Time (EBRT)} = \frac{V}{Q} \quad (\text{sec. or min.})$$

$$\text{Load Rate (LR)} = \frac{C_{\text{inlet}}}{V} \times Q \quad (\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{hr}^{-1})$$

가스의 탐내 실제체류시간은 공극율에 의해 결정

되며, 공극율은 충전제의 공극율, 살수액 동적 정체량 (dynamic hold-up volume) 및 충전제에 부착된 미생물량 등에 의해 결정된다. 일반적으로 플라스틱 충전제 부피는 탐내 부피를 기준으로 5% 정도이며 (lava rock의 경우 50%임), 살수액 동적 정체량은 5% 이내, 탐내 미생물량은 5~30% 정도이다. 따라서 실제 탐내가스체류 시간은 공탐체류시간에 비해 짧다. 그리고 탐내 미생물이 과량 생성될 경우 공극율은 50% 이하로 감소되고 이러한 경우 산소물질전달량이 낮아져 제거율이 낮아지며, 또한 압력강하가 커져 편류 (channelling) 현상이 생기게 되면 기/액 물질전달이 나빠지게 된다.

그림 4는 VOC 부하량에 따른 제거용량을 나타내고 있다. 그림 4에 나타내어진 바와 같이 생물살수여과법의 제거용량은 부하율에 의해 결정되며 이는 저농도/고유량과 고농도/저유량 두 경우 제거성능이 유사하다는 것을 의미한다. 그러나 부하량이 점차 증가하면 제거용량은 증가하지 않고 최고 제거용량에 도달한 후 더 이상 증가하지 않는다. 이와 같은 현상은 미생물 반응속도에서 기인하는 것으로써 생물살수여과법에서 적용되고 있는 농도는 Michaelis/Menten식의 micro-kinetics의 0차반응에 해당된다. 그러나 농도가 매우 낮은 경우 (0.05~0.1 g/m³ 이하)에서는 반응차수가 1차가 되며 유입농도가 감소하면 그림 4에 나타난 바와 같이 최고제거용량도 감소한다. 그림 4의 부하량에 따른 제거용량의 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 부하율이 적을 경우 1차 반응영역으로 유입농

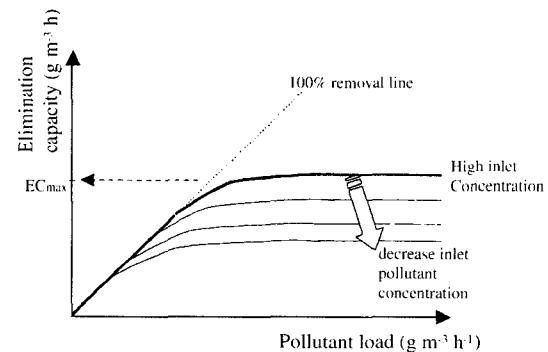


Fig. 4. Schematic of typical elimination capacity vs. load rate for biotrickling filter.

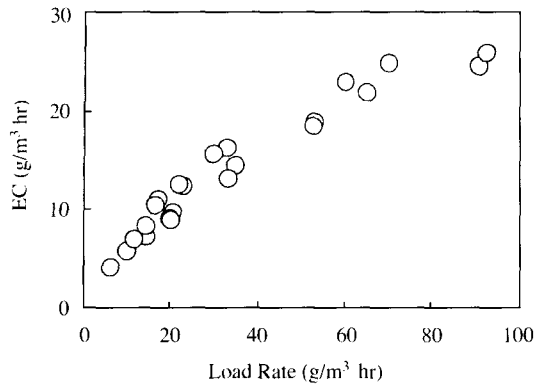


Fig. 5. Elimination capacity vs toluene load rate.

도에 관계없이 제거용량과 부하율이 같다. 즉 제거 효율 100%로써, 최고제거용량 이하의 부하량으로써 부하량이 증가하면 제거용량도 함께 증가한다.

2) 공기량이 증가하거나, 농도가 높아져 부하량이 증가하면 과과점 (breakthrough)이 일어나며 즉 부하량이 증가하는 만큼 제거용량은 증가되지 않는다.

3) 부하량이 더욱 증가하면 0차 반응영역으로, 최고제거용량에 도달하여 부하량이 증가해도 제거용량은 더 이상 증가하지 않는다. 따라서 제거효율은 감소한다.

4) 유입농도가 낮아지면 최고제거용량이 낮아진다. 최고 제거용량은 물질에 따라 달라지며, 운전조건에는 약간의 차이를 보이고 있다. 따라서 실공정에 적용시 배출허용농도를 감안하여 제거용량과 제거효율을 고려하여 적정운전 조건을 유지하는 것이 중요하다.

그림 5는 toluene 부하량에 따른 제거용량을 나타낸 결과로써 아래 그림의 실험 조건에서는 부하량 15 g/m³·hr에서 임계점을 보이기 시작하여 최고제거용량은 25 g/m³·hr으로 나타났다 (Won and Desusses, 2002).

표 3과 그림 6은 VOC종류에 따른 생물학적 분해 용이도와 최고 제거 용량을 나타낸 것으로써 VOC 종류에 따라 생물학적 분해 용이성과 제거용량이 큰 차이를 나타내고 있다 (Kennes, 2001; Devigny et al., 1999). 일반적으로 생물학적 분해가 어려운 물질은 제거용량이 작고, 미생물 순응기간 (lag phase)이 길다. 생물학적 난분해성 물질로 잘 알려

Table 3. Pollutant removal in biotrickling filter.

Pollutant	Biodegradability	EC (g/m³·hr)
Hexane	++	7.5
Heptane	++	24
Styrene	++	35
Toluene	+++	30-80
Propionaldehyde	+++	300
Acetone	+++	500
Methyl ethylketone	-++	40
Methanol	-++	100
n-butanol	+++	100
MTBE	+	45
Diethyl ether	+	60
Dichloromethane	+++	200
Chlorobezene	++	60
Nitrobenzene	+	50
Carbon disulfide	++	220
Nitric oxide	+	25
Hydeogen sulfide	+++	100

+: poor ++: moderate +++: high
(Source: Kennes, 2001; Devigny et al., 1999)

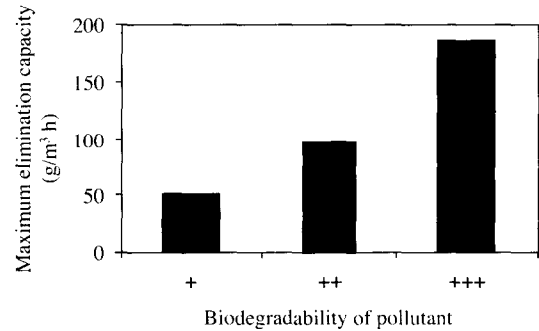


Fig. 6. Maximum elimination capacities averaged for pollutants grouped by increasing biodegradability.

진 methyl-tert-butyl ether (MTBE)의 경우 순응기간은 8개월 정도이다.

4. 생물살수여과법에서 VOC제거에 영향을 미치는 인자

4.1 온도

생물살수여과탑내의 온도는 시간 또는 계절에 따라 외기 온도가 바뀌므로 운전온도 역시 변하게 되며 일반적인 적용되고 있는 운전온도는 10~40°C

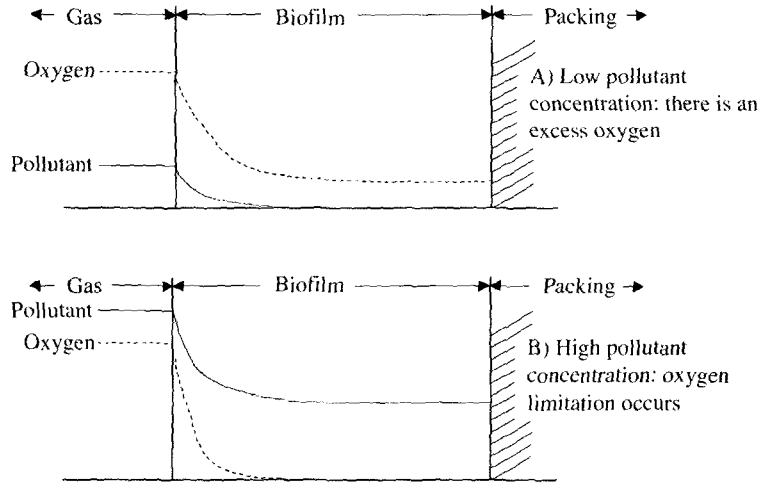


Fig. 7. Schematic representation of oxygen and pollutant concentration profiles in the biofilm.

로써 중온미생물이 성장하는 온도이다. 생물살수여과탑내의 온도는 미생물반응속도와 물질전달과 밀접한 관계를 가지고 있어 처리대상물질의 제거효율 및 제거용량에 영향을 미치게 된다. 따라서 높은 온도의 폐가스를 처리하기 위해서는 필터 내부로 유입되기 전에 가스의 온도를 낮추어 주어야 한다. 물질전달의 경우 온도가 상승하면 헨리상수로 인해 물질전달의 추진력에 해당되는 기·액간의 농도차가 작아지는 반면, 물질전달확산계수는 증가하여 물질전달이 촉진되는 양면성 있다. Diks (Diks and Ottengraf, 1991b)는 물질전달율속단계 운전조건에서 20~30°C의 구간에서는 서로간의 영향이 상쇄되어 물질전달에 큰 영향을 받지 않는다고 보고하였다.

그러나 미생물반응속도 율속단계의 운전조건(고농도/저유량) 운전조건에서는 온도가 높아지면 생물살수여과탑의 성능은 향상되는 것으로 보고되고 있으며 이는 미생물의 반응활성도가 커지기 때문인 것으로 보고되고 있다(Hartmans and Tramper, 1991). 그러나 미생물은 활성도는 적정온도 이상이 되면 미생물의 활성도가 크게 떨어지므로 제거 효율이 크게 낮아지게 된다. 따라서 유입가스의 온도가 높을 경우 열교환기를 이용하여 냉각시킬 수 있으나 기체의 경우 열용량과 열전도도 낮아 냉각비용이 많이 소요된다. 이러한 경우 고온미생물을 이용하는 방법도 고려될 수 있다. 예를 들어 methanol과 ethanol의 경우

고온미생물을 이용하여 60~70°C에서 처리할 수 있는 방법을 제시하였다(Allen and Kong, 2000; Cox and Deshusses, 2000).

4.2 산소

생물살수여과법에서 유입되는 공기 중 산소의 농도는 VOC농도에 비해 일반적으로 100~1000배 높다. 그러나 공기 중 산소의 농도는 VOC농도에 비해 높으나 물에 대한 용해도가 낮아 생물막층에서 산소전달율속과정으로 인해 VOC 제거효율이 낮아 지나 산소분압이 증가되면 VOC의 제거용량이 급격히 증가하게 된다(Kirchner *et al.*, 1996). 그림 7과 같이 운전조건에 따라 미생물막에서의 농도분포 및 율속단계가 달라진다. 그림 7의 아래 그림에는 VOC 농도가 높을 경우 미생물막내에서 산소 침투 깊이가 VOC 침투깊이 보다 짧아 미생물막에 의한 VOC 분해반응의 율속단계는 산소전달과정이 된다. 이는 산소미전극방법을 이용하여 400 μm 두께에서부터 미생물막층에 빈산소영역 존재한다는 것이 확인되었다(Zhu *et al.*, 2001). 산소/VOC 전달율속단계는 궁극적으로 산소/VOC의 물질전달의 상대적 속도에 의해 결정된다.

$$A = \frac{D_{O_2} V_{VOC} C_{O_2}}{D_{VOC} V_{O_2} C_{VOC}}$$

D는 diffusion coefficient, C는 농도, V_{voc}/V_{O_2} 는 양론식에서 질량비 (mg VOC/mg O_2)이다. A값 계산 결과, $A < 1$ 에서는 산소전달율속이고, $A > 1$ 의 경우에는 VOC 전달율속이다 (Diks and Ottengraf, 1991a). 그러나 2차 생성물 또는 부산물에 의해 산소가 주로 소비될 경우 V_{voc}/V_{O_2} 항 의해 율속단계를 결정하는 영향은 감소된다.

4.3 충전제

생물살수여과방법에 이용되고 있는 충전제는 여러 종류가 있다. 충전제의 조건은 일반적인 조건이 만족되어야 하며 (다공성 물질로써 비표면적이 크고 가벼우며 화학적으로 안정되어야 함) 특히 미생물 부착성이 좋아야 한다. 주로 사용되고 있는 충전제로는 용암석, 다공성 clay, perlite, 세라믹, 합성수지, 활성탄 및 나무 껍질, wood chip 같은 천연 재료 등이 사용되고 있다.

용암석의 장점은 비표면적이 크고 다공성물질로 미생물 부착이 용이하며 저렴하나 무겁고 공극율 (~50%)이 작은 편이다. 그러나 용암석은 살수액의 pH가 낮은 경우 pH를 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다 (Fortin and Deshusses, 1999). 활성탄은 흡착능력이 있으므로 유입농도의 변화가 큰 경우에 사용이 적합하다. 그러나 미생물막이 활성탄에 부착되어 주위를 둘러싸게 되면 흡착능력은 크게 감소된다. 이를 보완하기 위해 polyurethane foam에 활성탄을 입혀 사용하기도 한다 (Weber and Hartmans, 1995). 폐기물 재이용 차원에서 용광로 스톼그를 충전제로 이용하기도 한다. 이 경우 미생물 접촉시간을 단축시키며 스톼그가 영양소를 축적하고 있으므로 일정 기간동안 영양소를 공급하지 않아도 탭내 미생물의 활성도를 그대로 유지할 수 있다는 연구 결과가 보고된바 있다 (Chou and Wu, 1999).

충진제 중 polyethylene 재질의 pall ring과 polyurethane foam이 폭 넓게 사용되고 있다. Pall ring과 같은 합성수지 충전제는 비표면적이 작고 미생물부착이 쉽지 않은 단점을 가지고 있으나 가볍고 가격이 저렴하며 내구성이 있고 공극율이 큰 장점을 가지고 있어 미생물 성장이 빠른 경우에도 기공확보가 용이하여 VOC처리에 적합하다. Polyurethane foam은 넓은 비표면적과 경량성의 장점을 가지고 있다. 그러나 VOC 처리에 있어서는 미생물이 과다

증식할 경우 기공확보가 어렵고 미생물 성장에 따라 하중에 의한 압밀 현상 방지에 어려움이 있어서 그 용도가 제한된다. 이를 보완하기 위해 정육면체의 새로운 foam이 개발되었는데 공극이 크고, 하중에 의해서도 원형 복원능력이 커 각광을 받고 있다. 이 충전제는 비표면적이 크고 탭내 압력강하가 적어 유량이 큰 배출원에 적용하면 효율적이다. 예를 들면 하수처리장에서 발생하는 악취와 같이 농도가 낮고 유량이 큰 배출원에 적용하기에 적합하다.

4.4 미생물 접종 및 순응

생물살수여과법은 생물여과법과 달리 미생물 접종이 필요하다. 생물살수여과법의 미생물 접종은 일반적으로 다음 방법에 의해 이루어진다.

- 폐수처리장의 활성슬러지
- 처리대상물질로 오염된 지역 또는 야적지의 토양으로부터 미생물 채취
- 처리대상물로 실험실에서 순응된 미생물
- 처리대상물과 같은 물질을 대상으로 운전되고 있는 생물여과탑 또는 생물살수여과탑에서 채취된 미생물

처리 대상물질이 생물학적 난분해성 물질일수록 미생물의 접종방법은 더욱 중요하다. 악취와 같이 여러 가지 물질이 혼합된 경우나 생물학적으로 쉽게 분해되는 물질의 경우에는 활성슬러지 주입만으로도 충분하다. 이는 활성슬러지는 여러 물질로 순응된 미생물군이기 때문이다. 그러나 생물학적 난분해성물질의 경우 적절한 방법으로 순응된 미생물이거나 순수배양 미생물이 이용되어야 한다.

다음 그림 8은 생물학적 난분해성 물질인 methyl-tert-butyl ether (MTBE)를 처리대상물질로 하여 순수배양 미생물, 순응된 미생물군 및 탄화수소로 오염된 토양에서 채취한 미생물군 등 3가지 접종방법으로 시간에 따라 순응되어 가는 결과를 그림으로 나타내었다. 순수 배양된 미생물을 접종하였을 경우 50일 후에, 순응된 미생물군을 접종하였을 경우 80일 이후에 효과적인 MTBE 제거효율을 나타낸 반면, 토양에서 채취한 미생물을 접종하였을 경우 8개월이 경과된 후 최대 제거용량을 나타내었다. 생물살수여과법에서 이용되고 있는 미생물군은 박테리아, 효모, 곰팡이, 조류, 선충류 등과 고등미생물인 것으로 알려지고 있다 (Cox and Deshusses,

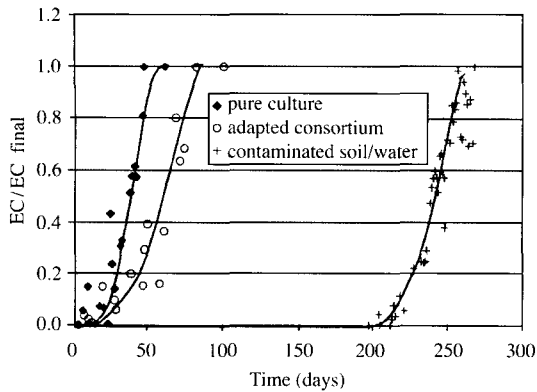


Fig. 8. Start-up of MTBE degrading biotrickling filters inoculated with different sources of microorganism.

1999). 최근 들어 미생물군의 분석은 기존의 현미경에 의한 방법보다는 복잡하기는 하지만 최근 DNA 분석 (finger print) 방법 발전에 따라 미생물군을 보다 정확히 동정할 수 있게 되었다. 따라서 DNA 분석 방법을 통하여 순응기간 또는 운전조건에 따른 미생물군의 변화를 확인할 수 있게 되었다.

그림 9는 40일간 toluene으로 순응된 생물살수여과탑에 순수한 처리물질 (o-xylene, p-xylene, ethyl-benzene, styrene)을 바꾸어 가며 시간에 따른 각 물질의 제거율을 나타낸 그림이다 (Won, Y.S. and Desusses, 2002). 순응 실험전 toluene 제거율은 38~45% 정도로써 o-xylene으로 처리물질을 바꾼후 첫째날 제거율이 0%이었으나 시간이 경과됨에 따라 증가하여 7일째부터 o-xylene 제거율은 증가하지 않고 정상상태에 도달하는 것으로 나타났다. 처리물질을 p-xylene으로 바꾼후 시간 경과에 따른 순응경향은 비슷한 경향을 보였으며 toluene의 제거율은 두가지 물질 순응실험 기간동안 크게 변화되지는 않았으나, p-xylene 순응 실험후 o-xylene의 제거율은 감소되는 경향을 나타내었다. 순응실험 3번째 물질은 ethyl-benzene으로써 순응되는 속도가 xylene류에 비해 크게 빨라졌으며 ethyl-benzene에 순응된 후 toluene의 제거율도 향상되었다. 반면 ethyl-benzene에 순응실험후 xylene류의 제거율은 감소되었다. styrene은 순응실험 첫째날부터 높은 제거율을 보였으며 styrene 순응기간동안 toluene 역시 높은 제거율을 나타냈다. 아래의 결과로 보아 toluene,

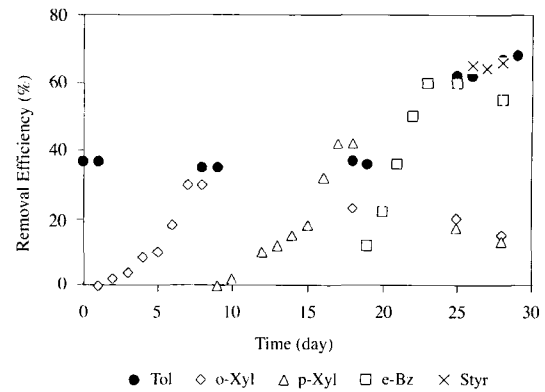


Fig. 9. Adaptation characteristics for various aromatic VOCs

ethyl-benzene, styrene 분해미생물은 같은 종류의 미생물군으로 서로의 분해를 촉진시키는 것으로 판단된다. 본 순응실험 결과로 보아 배출공정 특성상 공기 중 VOC의 종류가 변한다면, 경우에 따라 상당기간의 순응기간이 필요할 것으로 판단되며 순응기간 동안 VOC 제거효율이 낮을 수 있으므로 이에 대한 대안이 필요하다.

생물살수여과법을 이용한 방향족화합물 (benzene, toluene, ethyl-benzene, o-xylene)을 대상으로 단일 물질과 혼합물질 제거에 대한 비교연구가 수행된바 있다 (Lu *et al.*, 2000). 연구결과에 의하면 혼합물질의 제거효율은 각 물질의 생물학적 분해난이도보다는 탑내에 도입되는 부하량에 영향을 크게 받는다는 실험결과를 보고하였다. 이는 각각의 물질에 따른 순응과정과 기간 등에 따른 운전인자와 미생물 활성도 등의 영향인 것으로 판단된다.

4.5 살수액에 첨가되는 영양소

공기 중 오염물질을 효과적으로 제거하기 위해 살수액 중 미생물 증식 및 성장과 활성도를 증가시키기 위해서는 살수액 중에 미생물의 필수 영양소 (N, P, K 및 각종 미네랄 등) 농도를 일정 이상으로 유지시켜야 한다. 그림 10에 나타난 바와 같이 미생물의 성장은 탄소, 산소, 수소 및 각종 영양소에 의해 구성된다.

VOC는 미생물체를 구성하는 탄소원과 활동에 필요한 에너지원으로 이용되므로 이외의 필수 영양

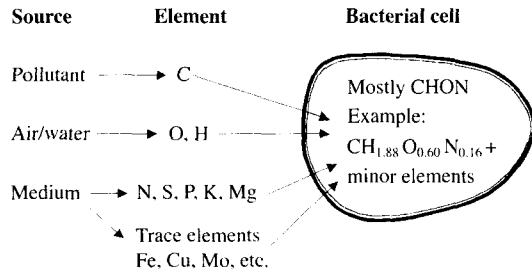


Fig. 10. Utilization of nutrient by heterotrophic bacteria with VOC source for growth.

소는 살수액에 첨가하여 공급하게 된다. 일반적으로 살수액 중 영양소의 농도는 미생물의 구성원소 농도와 같게 유지시키면 된다. 그러나 공기 중 VOC는 한정반응물이므로, 미생물의 활성도를 증진시키기 위해 살수액 중 영양소 농도는 양론(stoichiometry) 이상으로 주입해야 VOC를 효율적으로 제거할 수 있다. 살수액으로 주입되는 영양소의 양은 미생물 수율상수 이상으로 주입해야 한다. 주입되는 양은 다음과 같은 가정과 계산방법에 의해 주입량을 산정하여 주입한다. 영양소 주입량 산정의 VOC 탄소중 미생물에 의해 제거되는 탄소는 모두 미생물 성장에 이용된다는 가정으로 다음식을 적용하여 계산한다.

$$X_{acc} = EC \cdot Y_{X/C}$$

여기서 X_{acc} 는 expected biomass acculation rate (g of dry biomass/m³ · hr)

EC는 VOC 제거용량 (g of pollutant carbon/ m³ · hr)

$Y_{X/C}$ 는 biomass to carbon yield coefficient (g of dry biomass/g of carbon)

이며, $Y_{X/C}$ 는 일반적으로 1.0~1.15 정도이다.

실제의 경우 하위미생물은 고등미생물의 먹이가 되므로 실제 총수율계수는 $Y_{X/C}$ 보다 작다. 살수액으로 공급되어야 할 영양소의 양은 다음 식과 같이 산정한다.

$$SR_E = X_{acc} \cdot Y_{X/E}$$

여기서 SR_E 는 영양소 minnum supply rate (g of E/ m³ · hr)

Table 4. Biomass yield coefficients on some essential nutrients (Pirt, 1975).

Element	$Y_{X/E}$ (g of dry biomass/g of E)	
	Lower limit	Upper limit
Nitrogen	8.3	20
Phosphorous	23	285
Potassium	25	111
Sulfur	38	3300
Calcium	111	28000
Iron	200	50000
Copper	5000	100000

EC는 VOC 제거용량 (g of pollutant carbon/m³ · hr)

$Y_{X/E}$ 는 biomass yield coefficient (g of dry biomass/g of E)

실제 미생물의 사멸, 세포파괴(lysis) 등에 의해 살수액에 영양소가 공급되는 것이 감안되지 않았으므로 표 4의 영양소에 따른 미생물수율계수에 따른 영양소를 살수액에 공급하는 것으로 충분하다.

4.6 살수액 순환

살수액은 미생물에 수분공급, 영양소공급과 물질대사에 의해 생성되는 부산물 및 미생물에 축적되는 독성물질을 제거하는 역할을 한다. 따라서 순환되는 살수액의 조성, pH를 조절하여 미생물의 활성도를 증진시킬 수 있다. 살수액의 순환방법은 오염된 공기와 병류/향류 두가지 방법이 있다. 향류방법의 경우 공기 배출부에서 살수액 중에 용해된 오염물이 공기 배출부에서 탈기될 수 있으므로 처리대상물질의 헨리상수를 감안하여 살수액 순환방법을 결정해야 한다. 일반적으로 병류방법은 제거용량이 낮은 경우에, 향류방법은 제거용량이 큰 경우에 적용된다.

순환 살수액의 공급량은 통상적으로 견뢰선속도(superficial velocity)로 나타내며 살수액 0.05~8 m/hr로 공급되는데 공급량이 증가하면 제거 용량은 증가하나, 공급량이 일정 이상 증가하면 탑내 살수액의 동적 정체량(dynamic hold-up volume)은 증가되지 않고, 미생물막에 수층이 두꺼워져 물질전달에 저항이 커지므로 제거효율이 떨어진다(Hartmans and Tramper, 1991). 반면, 살수액 공급유량이 너무 낮을 경우에 오염물질 처리과정에서 생성되는 부산

물, 특히 유기산 생성으로 pH가 낮아져 미생물 활동에 악영향을 미치게 되므로 증진제 특성 및 탑내 물리·화학적 변화를 고려하여 적정 살수액 공급량을 결정하여야 한다(Diks and Ottengraf, 1991b). 살수액 공급량의 견책선속도의 상한선은 탑내 미생물 축적량에 따라 일류점(flooding point)이 변하므로 이를 고려하여 절정해야 한다.

5. 결 언

최근에는 생물학적 방법으로 여러 종류의 대기오염물질을 제거하는 방법으로 연구되고 있으며, 특히 광학스모그를 유발하는 휘발성 유기물질(VOC: Volatile Organic Compound) 적용에 실용화 가능성이 매우 높아지고 있다. 기존에 처리방법으로는 배출 유량이 크고, 저농도의 VOC를 처리하기 위해서는 초기투자비용, 운전비용과 에너지가 많이 소요되는 등 여러 가지 문제점을 가지고 있다. 생물학적 처리 방법은 공기 중 VOC처리에 있어 기존의 방법 단점을 보완할 수 있는 친환경적인 방법이며 경제성이 큰 방법이다. 본 논문에서는 공기 중 VOC를 기존의 처리방법 단점을 보완할 수 있는 대안으로 시도되고 있는 생물살수여과법의 원리를 소개하고 VOC 분해특성 및 성능에 미치는 영향 인자를 분석 고찰하였다.

감사의 글

본 연구는 영남대학교 2001년도 해외파견연구지원의 일환으로 수행되었음.

참 고 문 헌

Allen, D.G. and Z. Kong *et al.* (2000) Thermophilic biofiltration of VOCs, 93rd Annual Meeting Proceeding, Air & Waste Manage. Assoc. Pittsburg, PA.
 Chou, M.S. and F.L. Wu (1999) Treatment of toluene in an air stream by biotrickling filter packed with slag, J. Air & Waste Manage. Assoc., 49, 386-398.
 Cox, H.H.J. and M.A. Deshusses (1999) Biomass control in

waste air biotrickling filters by protozoan prediction, Biotechnol. Bioeng., 62, 216-224.
 Cox, H.H.J. and M.A. Deshusses (2000) Thermophilic biotrickling filtration of ethanol, Proceeding of the USC-TRG Conference, 159-166, Tustin CA.
 Deshusses, M.A. and H.H.J. Cox (2001) Encyclopaedia Environmental Microbiology, Mc Graw Hill.
 Deviny, J.S., M.A. Deshusses, and T.S. Webster (1999) Biofiltration for air pollution control, Lewis publisher.
 Diks, R.M.M. and S.P.P. Ottengraf (1991a) Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter (Part I), Bioproc. Eng., 6, 93-99.
 Diks, R.M.M. and S.P.P. Ottengraf (1991b) Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter, Bioproc. Eng., 6, 131-140.
 Fortin, N.Y. and M.A. Deshusses (1999) Treatment of MTBE vapor in biotrickling filter (I), Environ. Sci. Technol., 33, 2980-2986.
 Hartmans, S. and J. Tramper (1991) Dichloromethane removal from waste gases with biotrickling filter, Bioproc. Eng., 6, 83-92.
 Kennes, C. and F. Thalasso (1998) Waste gas biotreatment technology, J. Chem. Technol. Biotechnol., 72, 303-319.
 Kennes, C. and M.C. Veiga (2001) Bioreactors for Waste Gas Treatment, Kluwer Academic Publishers.
 Kirchner, K., S. Wagner, and H.J. Rehm (1996) Removal of organic air pollutants from exhaust gases in the trickle-bed bioreactor. Effect of oxygen, Appl. Microbiol. Biotechnol., 45, 415-419.
 Kosteltz, A.M., A. Finkelstein, and G. Sears (1996) *Air & Waste Manage. Assoc. 89th Annual Conference and Exhibition*, Pittsburgh, PA, paper #96-RA87B.02
 Lu, C., W. Chu, and M. Lin (2000) Removal of BTEX vapor from waste gases by tickle bed biofilter, J. Air & Waste Manage. Assoc., 50, 411-417.
 Ottengraf, S.P.P. (1986) Exhaust gas purification, Biotechnology, edited by Rehm, H.J. and Reed, G., Vol. 8, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
 Pirt, S.J. (1975) Principles of microbe and cell cultivation, John Wiley & Sons, NY.
 Smith, F.L. and G.A. Sorial *et al.* (1998) Evaluation of trickle bed air filter performance as a function of inlet VOC concentration and loading and biomass control, J. Air & Waste Manage. Assoc., 48, 627-636.
 Weber, F.J. and S. Hartmans (1995) Use of activated carbon

- as a buffer in biofiltration of waste gases with fluctuating concentrations of toluene, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 43, 365–369.
- Won, Y.S. and M.A. Desusses (2002) Evaluation of trickle-bed air biofilter performance for toluene removal, submitted to *Biotechnol. Bioeng.*
- Won, Y.S., D.H. Han, T. Stuchinskaya, W.S. Park, and H.S. Lee (2002) Electron Beam Treatment of Chloroethylenes/Air Mixture in a Flow Reactor, *Radiation Physic and Chemistry*, 63, 165–175.
- Zhu, X., M.T. Suidan, and C. Alonso *et al.* (2001) Biofilm structure and mass transfer in a gas phase trickle-bed biofilter, *Water Sci. Technol.*, 43(1), 285–293.
- Yang, Y. and E.R. Allen (1994a) Biofiltration control of hydrogen sulfide 1. Design and operational parameters, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 44, 863–868.
- Yang, Y. and E.R. Allen (1994b) Biofiltration control of hydrogen sulfide 2. Kinetics, biofilter performance, and maintenance, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 44, 1315–1321.