

폐가스 가습조(유동상호기 및 무산소조)를 포함한 바이오필터공정을 이용한 악취폐가스의 처리

임광희†

대구대학교 화학공학과, 산업 및 환경폐가스 연구소
38453 경상북도 경산시 진량읍 대구대로 201
(2018년 1월 8일 접수, 2018년 1월 19일 수정본 접수, 2018년 1월 22일 채택)

Treatment of Malodorous Waste Air by a Biofilter Process Equipped with a Humidifier Composed of Fluidized Aerobic and Anoxic Reactor

Kwang-Hee Lim†

Department of Chemical Engineering, Daegu University, Research Institute for Industrial and Environmental Waste Air Treatment, 201, Daegudaero, Jillyang-eup, Gyeongsan-si, Gyeongbuk-do, 38453, Korea

(Received 8 January 2018; Received in revised form 19 January 2018; accepted 22 January 2018)

요 약

본 연구에서는 폐가스 가습조(유동상호기 및 무산소조)를 포함한 바이오필터공정으로 이루어진 바이오필터시스템을 구축하여, 돈사 및 계사 설비, 퇴비공장 또는 공공시설에서 발생하는 황화수소, 암모니아 및 휘발성 유기화합물을 포함한 악취폐가스에 대한 처리효율을 제고하고 적정 작업조건을 구축하였다. 복합 악취폐가스 처리실험에서, 암모니아 부하의 경우 폐가스 가습조에서 약 75%가 제거되고, 후 공정인 바이오필터에서 20%이상 제거되었다. 톨루엔 부하의 경우 폐가스 가습조에서 약 20%가 제거되고, 후공정인 바이오필터에서 70% 이상 제거되었다. 따라서 물에 용해도가 높은 암모니아의 경우에는 폐가스 가습조에서 주로 제거되었고, 용해도가 낮은 톨루엔의 경우는 바이오필터에서 주로 제거되었다. 한편 황화수소는 폐가스 가습조에서 거의 흡수되어 바이오필터에서 검출되지 않았다. 황화수소 및 톨루엔의 공급을 중단하였을 때에, 암모니아 부하는 폐가스 가습조에서 약 65%가 제거되고 후 공정인 바이오필터에서 나머지 약 35% 정도가 제거되어, 거의 100%의 암모니아 부하가 제거되었다. 폐가스 가습조에서는 암모니아 외에 톨루엔 및 황화수소의 부하가 추가된 복합 악취폐가스의 경우보다 약 10% 더 적게 암모니아가 제거되었는데, 이것은 탈질에 필요한 톨루엔과 같은 유기화합물의 공급 중단에 기인하였다. 바이오필터시스템의 feed가, 1)복합 악취폐가스일 때, 2) 암모니아 폐가스일 때에; 기존 폐가스 가습조 용수에 yeast extract를 보충한 경우 또는 yeast extract를 첨가하지 않고 탄소원으로 glucose를 첨가한 경우, 각각의 경우에 폐가스 가습조에서 흡수되는 암모니아질소 흡수율은, 각각 약 0.28 mg/min, 약 0.23 mg/min 및 약 0.27 mg/min으로 산출되었다. 한편 각각의 무산소조에서 탈질율은 0.42 mg/min, 0.55 mg/min, 및 약 0.27 mg/min이었다. 또한 폐가스 가습조(유동상 호기조)의 bubble column 모델링에서 유동상 호기조 단위부피당 bubble의 비표면적(a)과 향상된 물질전달계수($E K_L$)의 곱의 값은 0.12/hr로 평가되었다.

Abstract – In this research, a biofilter system equipped with a biofilter process and a humidifier composed of a fluidized aerobic and an anoxic reactor, was constructed to treat odorous waste air containing hydrogen sulfide, ammonia and VOC, frequently generated from pig and poultry housing facilities, compost manufacturing factories and publicly owned facilities. Its optimum operating condition was revealed and discussed. In the experiment of complex feed, the ammonia of fed-waste air was removed by ca. 75% and more than 20% at the stage of the humidifier and the biofilter, respectively. The toluene of the fed-waste air was removed by ca. 20% and more than 70% at the stage of the humidifier and the biofilter, respectively. Therefore the water-soluble ammonia and the water-insoluble toluene were treated mainly at the stage of the humidifier and the biofilter, respectively. In addition, hydrogen sulfide was almost absorbed at the stage of the humidifier so that it was not detected at the biofilter process. In the experiment of ammonia-containing feed,

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khlim@daegu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

the ammonia of fed-waste air was removed by ca. 65% and 35% at the stage of the humidifier and the biofilter, respectively. Its removal efficiency of ammonia at the stage of the humidifier was 10% less than that in the experiment of complex feed, due to no supply of such carbon source as toluene required in the process of denitrification. In the experiments of complex feed, ammonia-containing feed with and without (instead, glucose) the addition of yeast extract, the absorption rates of ammonia-nitrogen were ca. 0.28 mg/min, 0.23 mg/min and 0.27 mg/min, respectively. The corresponding denitrification rates in the anoxic reactor were 0.42 mg/min, 0.55 mg/min and 0.27 mg/min, respectively. In addition, in the modeling of bubble column(the fluidized aerobic reactor of the humidifier) process, the value of specific surface area(a) of bubbles multiplied by enhanced mass transfer coefficient (E K_L) was evaluated to be 0.12/hr.

Key words: Biofilter system, Waste-air, Biofilter, Humidifier, Fluidized aerobic reactor, Anoxic reactor

1. 서 론

세계적 축산산업은 육류수요를 맞추기 위하여 몇 십년간 상당히 집약적으로 성장함에 따라서 대기 중으로 더 높은 농도의 오염원들을 배출하고 있다[1,2]. 그 중에서 가장 중요한 오염원이 지표수의 부영양화를 초래하는 암모니아이다. EU, 미국 및 캐나다 1999년에 구텐베르그 조약이라고 불리는 long range trans-boundary 대기오염에 대한 회의에서 북부의 오염원 조약에 동의하였다. 또한 유럽은 2010년도까지 산성화, 부영양화와 지표 오존생성과 관련된 4가지 오염원인 sulfuric oxide, nitrogen oxide, VOC 및 암모니아의 배출한도를 설정하는 National Emission Ceiling(NEC) 강령을 설치하여, 17% 암모니아 배출저감을 27개 EU 국가 중에서 23 국가가 달성하였다[3]. 유럽 암모니아배출량의 94%는 농업에서 배출된다. 가축사육은 총 암모니아 발생의 64%를 차지하고, 주로 축사 및 저장시스템에서 배출된다. EU에서는 암모니아배출에 크게 영향을 미치는 돈사와 계사 시설에 초점을 맞추고 있다. 암모니아 배출저감에 배출원-기본 또는 end-of-pipe기술이 적용되는데, 배출원-기본 기술은 빠른 가축분뇨의 처리 등과 같은 배출원 저감기술이고, end-of-pipe기술은 화학적, 생물학적, 또는 혼합방식의 스크러버와 바이오필터로 구성되어서 축사 배출가스는 수용성 물질을 처리하기 위하여 젖은 담체층을 통과시킨다[4-7]. 바이오필터와 미생물담체에는 수많은 종류가 있다. 느리게 성장하는 질산화미생물의 충분한 바이오매스를 유지하기 위하여 대부분의 경우에 미생물담체에 고정된 바이오막이 사용된다[8]. 미생물담체에는 모래[9]로부터 다양한 고분자담체[10-12]까지 많은 종류가 있다. 바이오필터는 하향식 또는 상향식으로 운전되거나, 물에 잠긴 상태 또는 트리클링 방식으로 운전될 수 있다[13,14]. 유동상 바이오막 반응기(Moving Bed Biofilm Reactor, MBBR)는 비교적 최근에 개발된 것으로서 바이오필터의 대체를 이루고 있으며, 반응기 내에서 자유롭게 떠다니는 미생물담체를 기본으로 하는데, 이러한 미생물 담체는 공기나 프로펠러에 의하여 지속적으로 움직이며 탱크 내의 스크린에 의하여 보존된다[8]. 이러한 시스템은 주로 적은 pumping 비용과, 바이오막 두께를 비교적 일정하게 유지시켜주는 일정한 전단력에 의하여 필터의 막힘이 없는 장점이 있는데, 이 시스템은 세계적으로 1000 m³ 크기 이상의 탱크(tank)를 활용하는 대규모 폐수처리에 쓰여 왔다. MBBR 설계에 있어서는 형태(geometry)와 가스 공탑속도(superficial gas velocity)의 조합이 가장 중요한 설계 요소이다. 바이오막에서의 질산화는 1/2차 내지는 0차 반응모델로서 설명되는데[15,16], 바이오막에서의 제거율은 총 암모니아질소 또는 산소의 바이오막으로의 확산 등의 여러 가지 요소에 의하여 결정된다. 낮은 총 암모니아질소(i.e., <1 mg-NH₄-N/L)의 경우에는 암모니아 질소 농도가 rate-limiting 기질(substrate)이 되고, 반대로 높은 총 암모니아질소 경우에는 산소농도가 rate-limiting 기질(substrate)이

된다. 총 암모니아질소 농도에서 산소농도로 rate-limiting 기질(substrate)이 전환되는 농도기준은 $\frac{3\text{mgO}_2}{\text{mgNH}_4\text{-N}}$ 이다[17]. 미생물담체의 바이오막 차원에서 수 경계층(water boundary level) 두께와 확산 저항이 결정되는데[18,19], 총 암모니아질소가 rate-limiting 기질(substrate)이 될수록 혼합(mixing)이 매우 중요한 요소가 된다.

본 연구에서는 축사, 퇴비공장 또는 공공시설 배출가스와 같이 황화수소 보다 훨씬 농도가 높은 암모니아를 포함하고 있는 악취폐가스에 대한 동시처리를 위하여 암모니아의 물에 대한 더욱 큰 흡수성을 이용하여 용해된 암모니아를 질산화시키는 MBBR로서 유동상 호기조 외에, 질산화된 암모니아질소를 탈질하여 질소가스로 처리하는 미생물담체가 고정된 무산소조를 조합하여 바이오필터로 유입되는 폐가스에 적당한 습도를 제공하는 가습조(Humidifier)로서 활용하였다. 이와 같이 가습조(유동상 호기/무산소조)를 포함한 바이오필터시스템을 퇴비공장 또는 공공시설에서 발생하는 악취폐가스 처리에 활용하였다. 축사, 퇴비공장 또는 공공시설에서 발생하는 악취폐가스의 대표적인 제거대상 오염원으로서, 악취오염원으로서 황화수소 및 암모니아를, 휘발성유기화합물로서 가장 흔하게 발생하는 톨루엔을 각각 선정하고, 폐가스 가습조(유동상호기 및 무산소조)를 포함한 바이오필터시스템을 구축하여 악취폐가스에 대한 처리효율을 제고하고 종합적인 적정 작업조건을 구축하였다. 또한, 작업조건 당 폐가스 가습조(유동상호기 및 무산소조)에서의 탈질수지를 분석하였다.

2. 실 험

2-1. 악취폐가스처리 실험장치

오염원을 함유한 폐가스가 전 처리 공정으로서 폐가스 가습조와 바이오필터로 이루어진 Fig. 1과 같은 바이오필터시스템을 구축하였다.

2-1-1. 암모니아/황화수소/톨루엔 공급시스템

Figs. 2 및 3과 같은 암모니아/황화수소/톨루엔 feeding 시스템을 구축하였다. Fig. 2에서와 같이 황화수소 가스는 염화수소와 zinc sulfide와 반응하여 발생시키고, lead acetate로서 잔류염화수소를 제거하였다. 한편 암모니아 가스는 암모니아 수용액으로 공기를 통과시켜서 발생시키고 blower(Young Nam Yasunnaga, 토출압력; 0.12 kg/cm², 최대유량; 43 L/min)에서 적당량의 공기를 주입하고 mixing chamber에서 혼합하여 황화수소와 암모니아를 각각 10 ppm 및 300 ppm으로 제조하였다. 한편 Fig. 3과 같이 syringe pump를 이용하여 톨루엔을 syringe pump(KD Scientific, Model: KDS200)를 이용하여 약 140 °C 정도로 가열된 관에 주사하여 약 100 ppm 톨루엔 가스를 발생시켰다. 이와 같은 황화수소암모니아 feeding system과

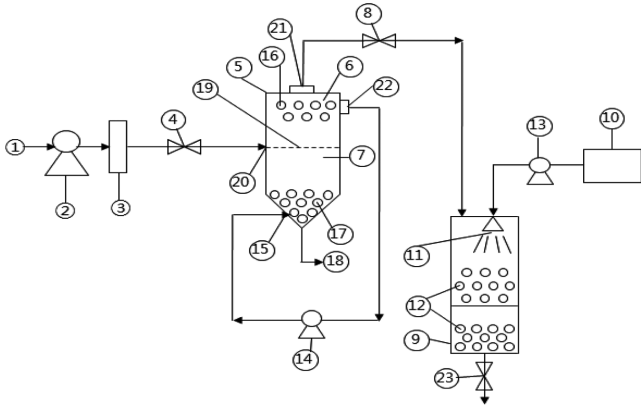


Fig. 1. Schematic diagram of modified biofilter system equipped with a humidifier composed of fluidized aerobic and anoxic reactor.

- | | |
|------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Waste-air feeding system | 13. Medium pump |
| 2. Blower | 14. Recycling pump |
| 3. Flow meter | 15. Recycled process-water entrance |
| 4. Sampling port | 16. Fluidized aerobic media |
| 5. Humidifier | 17. Anoxic media |
| 6. Fluidized aerobic reactor | 18. Drain |
| 7. Anoxic reactor | 19. Partition |
| 8. Sampling port | 20. Waste-air entrance |
| 9. Biofilter | 21. Waste-air exit |
| 10. Medium tank | 22. Recycled process-water exit |
| 11. Spary | 23. Sampling port |
| 12. Biofilter packing media | |

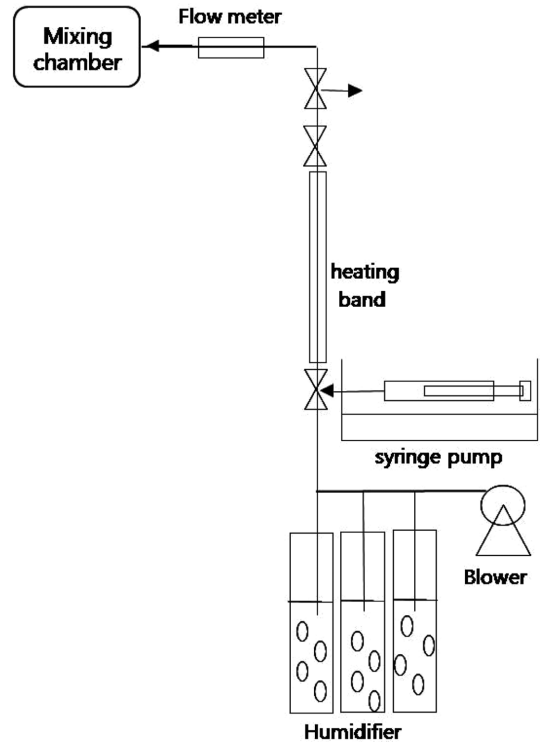


Fig. 3. Schematic diagram of toluene feeding system.

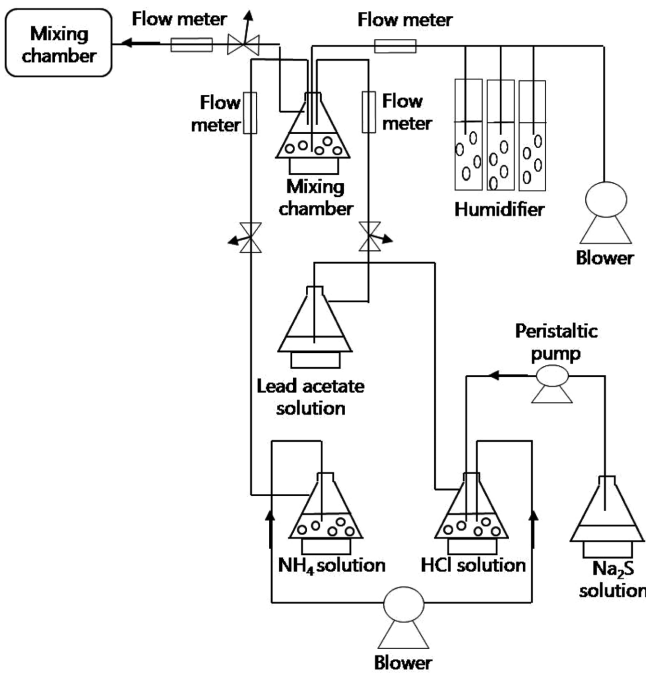


Fig. 2. Schematic diagram of hydrogen sulfide and ammonia feeding system.

톨루엔 feeding 시스템을 결합하여 암모니아/황화수소/톨루엔 feeding 시스템을 구축하였다.

2-1-2. 폐가스 가습조 시스템

암모니아와 같은 수용성 오염원의 효율적 처리를 위하여 Fig. 4와 같은 유동상호기/무산소조로 이루어진 폐가스 가습조 시스템(9

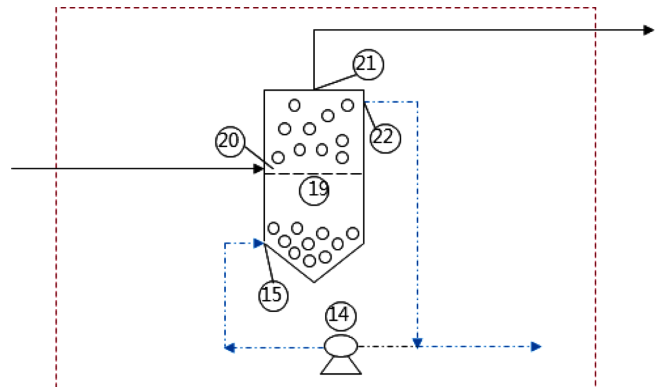


Fig. 4. Schematic diagram of humidifier composed of fluidized aerobic/anoxic reactor.

cm(Φ)×15 cm×2단×2 unit(L))을 추가하였다. Fig. 1에서와 같이 악취폐가스가 바이오필터에 인입하기 전에 가습처리를 하기 위한 가습장치로서, 충전율 50%로서 유동상 담체로서 페타이어담체[20]을 충전한 Fig. 4와 같은 가습조의 상부인 유동상 호기조를 거쳐서 가습시키고 동시에 DO가 2.0 mg/L 이상으로 유지되는 유동상 호기조의 용수가 악취오염원 중에서 수용성인 암모니아를 많이 흡수하여 흡수된 암모니아는 유동상 미생물담체인 페타이어담체[20]에 의하여 질산이온으로 산화되고 유동상 호기조의 하부인 무산소조(페타이어담체 충전율 50%)에 반송되어 질소로 환원되며, 특히 암모니아 부하량이 적어진 가습된 악취폐가스는 바이오필터로 이송된다. 폐가스로부터 물에 흡수된 암모니아를 미생물이 활용하게 하기 위해서 폐가스 가습조 용수는 암모니아 산화균주인 *Bacillus cereus* L5의 성장medium[21]에서 염화암모늄을 제외한 medium을 사용하였다. 바이오막에서의 질산화는 산소와 총 암모니아질소의 농도비가

$\frac{3\text{mgO}_2}{\text{mgNH}_4\text{-N}}$ 보다 적을 때에 산소가 rete-limiting 기질이 되는데[17], 이 비가 더욱 적을수록 산소는 바이오막 내부로 확산하면서 질산화 반응으로 상대적으로 더욱 많은 암모니아질소와 반응하여 소모되어 농도가 감소하면서 고갈된다. 따라서 산소와 총 암모니아질소의 농도비가 $\frac{3\text{mgO}_2}{\text{mgNH}_4\text{-N}}$ 보다 매우 적을 때에, 페타이어담체[20]의 경우에는, 호기성인 질산화균주가 담체표면 내지는 표면과 가까운 담체 공극에 형성된 바이오막에 의해서 산소가 소모되면서 고갈되어, 페타이어담체 내부 기공에서는 무산소 영역이 형성된다. 따라서, 특히 외부 폭기가 없는 무산소조의 비유동상 페타이어담체[20] 내부의 공극은 무산소 조건을 만족시킬 수 있어서 무산소 탈질 미생물에 의한 탈질이 가능하다.

2-1-3. 바이오필터

바이오필터(5 cm(Φ)×25 cm×2(L); 유효높이 44 cm)는 아크릴을 소재로 한 2개의 관을(지름: 5 cm, 길이 25 cm) 직렬로 연결한 바이오필터를 downflow 방식으로 제작하였다. 바이오필터에는 2개의 sampling port를 설치하였고, 담체를 바이오필터 상부관 및 하부관에 22 cm의 높이로 각각 채워 넣어서 바이오필터의 총 유효높이는 44 cm로 하였다. 두개의 sampling port 중에서 첫번째 port(1단)의 위치는 바이오필터의 하부관에 채워진 담체 높이에서 위로부터 4 cm에 위치하고 두번째 port(2단)는 바이오필터에서 처리되어 나가는 바이오필터 배출구에 설정하였다. 따라서 총 유효높이에 대한 유효높이비율은 1단 및 2단의 경우에 각각 0.6 및 1.0이었다. 바이오필터 담체로서 삼천리탄소에서 구입한 평균지름이 2.5 mm인 입상 황철탄(GAC)(BET 비표면적, 1,100 m²/g; micro-pore 용적, 0.4~0.6 cc/g; 평균세공반경, 13~20 Å), 평균지름이 0.6 mm인 compost 및 페타이어담체[20] 각각을 같은 부피로 혼합한 담체를 바이오필터에 충전하였다. 바이오필터 운전 을 위하여 담체의 일부분을 유기담체(compost)로 하여 미생물에 필요한 영양소를 자체 공급하였고 바이오필터의 윗부분에서 peristaltic pump(Masterflex)를 이용하여 바이오필터 내의 담체의 pH와 수분 유지를 위하여 buffer solution을 바이오필터 위에서 밀도로 약 2 mL/hr로 공급되게 하였다. 바이오필터는 heating band로서 감아서 반응기의 온도유지(30 °C)를 하였고 반응기를 포함한 각 장치의 fitting은 swagelok fitting으로 사용하였다.

2-2. 미생물 배양 및 고정화

2-2-1. 미생물 배양 및 접종

황화수소, 암모니아 및 톨루엔을 각각 기질로 이용하는 산화균주인 *Thiobacillus sp. IW*, *Bacillus cereus* L5 [21] 및 *Burkholderia cepacia* G4를 혼합하여 형성된 미생물 consortium 또는 *Bacillus cereus* L5를 참고문헌[21]의 방법으로 배양 및 접종하였다.

2-2-2. 미생물 담체고정화

폐가스 가습조(유동상 호기조) 내의 유동상의 페타이어담체에는 암모니아 분해미생물인 *Bacillus cereus* L5를 참고문헌[21]의 방법으로 페타이어담체에 고정화시켰다. 또한 황화수소, 암모니아 및 톨루엔을 각각 분해하는 *Thiobacillus sp. IW*, *Bacillus cereus* L5 및 *Burkholderia cepacia* G4를 혼합하여 형성된 미생물 consortium을 참고문헌[21]의 방법으로 동부피의 GAC, compost 및 페타이어담체를 혼합한 바이오필터담체에 고정화하였다. 고정화 미생물을 field emission scanning electron microscope (Hitachi, S-4300)의 image로

Table 1. Medium composition (I) in humidifier

Composition	Content (g/L)
KH ₂ PO ₄	2.0
K ₂ HPO ₄	2.0
MgCl ₂	0.2
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.01
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	8.0
Yeast extract	2.0

서 관찰하였다.

2-3. 악취폐가스처리실험 운전조건

2-3-1. 복합 악취폐가스 처리실험

폐가스 가습조(유동상호기 및 무산소조) 용수로서 Table 1과 같이 *Bacillus cereus* L5의 배양액[21]에서 염화암모늄을 제거한 medium composition(I)을 용수로서 사용한 유동상호기/무산소조로 이루어진 폐가스 가습조와 바이오필터로 구성된 Fig. 1과 같은 바이오필터시스템을, 황화수소, 암모니아 및 톨루엔을 각각 10 ppm, 300 ppm 및 100 ppm의 feed 농도와 2 L/min의 feed 유량 조건으로 25~30 °C에서 26일 동안 운전하면서, 악취폐가스의 feed 단계, 가습조를 통과한 단계, 바이오필터의 1단 port 및 exit 각각에서의 암모니아, 황화수소 및 톨루엔의 농도를 관찰하였다. 또한 폐가스 가습조의 유동상 호기조 및 혐기조 각각에서의 용존 암모니아성 질소, nitrite 및 nitrate 농도 및 pH 변화를 관찰하였고, 유동상호기/무산소조로 이루어진 폐가스 가습조의 호기조로부터 무산소조로의 반송유량은 10 mL/min이었다.

2-3-2. 암모니아 폐가스 처리실험

2-3-2-1. 기존 폐가스 가습조 용수에 yeast extract를 보충한 경우

암모니아/황화수소/톨루엔 공급시스템에서 황화수소 및 톨루엔의 공급을 중단하고, 복합 악취폐가스처리실험에 사용한 Table 1의 medium composition (I)의 기존 폐가스 가습조 용수에는 yeast extract (2.0 g/L)를 보충하였다. 폐가스가 암모니아만을 함유한 300 ppm의 feed 농도와 2 L/min의 feed 유량 조건으로 폐가스 가습조(유동상호기 및 무산소조)와 바이오필터로 구성된 바이오필터시스템을 25~30 °C에서 30일 간 운전시켰다. 그 후에 악취폐가스 feed의 가습조 처리 후와 바이오필터 1단 및 exit에서의 각각의 암모니아 농도 추이를 7일 동안 관찰하였다.

2-3-2-2. 폐가스 가습조 용수에 yeast extract를 첨가하지 않고 탄소원으로 glucose를 첨가한 경우

황화수소 및 톨루엔의 공급을 중단하고 기존 폐가스 가습조 용수에 yeast extract를 보충하여 바이오필터시스템을 운전한 후에, 폐가스 가습조 용수를 Table 1의 medium composition (I)에서 Table 2의

Table 2. Medium composition (II) in humidifier

Composition	Content (g/L)
KH ₂ PO ₄	2.0
K ₂ HPO ₄	2.0
MgCl ₂	0.2
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.01
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	8.0
Glucose	10.0

medium composition (II)로 바꾸어서 yeast extract를 첨가하지 않고 탄소원으로 glucose를 첨가한 폐가스 가습조와 바이오필터로 구성된 바이오필터시스템을 30~35 °C에서 40일간 운전하여, 폐가스 feed의 가습조 처리 후와 바이오필터 1단 및 exit에서의 각각의 암모니아 농도 추이를 관찰하였다.

2-4. 분석방법

2-4-1. 악취오염원 분석

악취가스가 함유한 황화수소, 암모니아 및 톨루엔의 분석방법은 다음과 같다. Flame photometric detector (FPD)와 silica capillary column (30 m×0.32 mm, 4 μm thickness)을 장착한 가스크로마토그래피(Shimadzu, GC-2010AF)를 RiGas에서 주문하여 구입한 황화수소(1 ppmv) 및 암모니아(15.4 ppmv) 각각의 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 유지하였다. 황화수소 또는 암모니아를 각각 함유한 폐가스가 들어가는 바이오필터의 인입구, 처리되어 나오는 배출구 및 각 sampling port에서 용량이 1 L인 테트라 백(1 L)을 연결시켜서 황화수소 및 암모니아용 검지관(Gastec, 4LK-4LT 및 4L-4LL (황화수소), 3L-3La 및 3 M(암모니아))을 사용하여 각각의 가스내의 황화수소 및 암모니아의 농도를 측정하였다. 한편 톨루엔 분석을 위하여 Flame ionization detector (FID)와 Supelco에서 구입한 SUPELCO WAX™-10 fused silica capillary column (30 m×0.53 mm×2.0 μm)을 장착한 가스크로마토그래피(Shimadzu, GC-17AAFw Ver.3)를 Scott Specialty Gas에서 주문하여 구입한 aromatic 표준가스(Supelco, scotty IV Cat. No. 501883)로 calibration을 수행하였다. 톨루엔을 함유한 폐가스가 들어가는 바이오필터의 인입구, 처리되어 나오는 배출구 및 각 sampling port에서 톨루엔가스를 250 μL gas-tight-syringe로 (Hamilton, USA) 100 μL를 뽑아내어서 가스크로마토그래피의 injector에 주사하여 톨루엔 peak가 용출될 때까지의 retention time에서의 톨루엔의 농도를 측정하였다. Carrier gas는 질소(99.999%)를 사용하였고 적용량 유량은 4 ml/min이었다. Injector, oven (column) 및 detector의 운전온도는 각각 200 °C, 90 °C, 250 °C 이었다.

한편 페타이어 담체를 충전한 폐가스 가습조 유동상 및 무산소(혐기)반응조의 질산화율을 측정하기 위하여 각각 용수의 암모니아성 질소(자유암모니아 및 암모늄 이온) 농도를 수질환경오염 공정시험방법에 의하여 spectrophotometer (Shimadzu, UV-1601PC)를 사용하여 측정하였다. 또한 nitrite (NO₂⁻) 및 nitrate (NO₃⁻)의 측정을 위하여 nitrite와 nitrate의 농도를 standard solution으로 calibration하여 ion chromatography (인성크로마텍, DX-120)를 이용하여 측정하였다. 한편 pH 측정은 pH meter(Jenco, Model 1671)을 사용하였다.

2-4-2. 미생물담체 특성분석

페타이어담체의 겔보기밀도 및 공극률과 바이오필터담체의 겔보기 밀도 및 비표면적과 관련한, 페타이어담체 및 바이오필터담체의

특성분석은 참고문헌[21,22]의 방법으로 수행하였다.

2-5. 악취폐가스처리 모델링

유동상 페타이어담체에 의하여 폐가스 가습조(유동상 호기조) 내부의 유체의 원활한 mixing이 이루어져서 complete mixed reactor로서 간주할 때에 용존 암모니아질소의 물질수지 식을 구하여, 바이오필터시스템의 feed가, 1)복합 악취폐가스일 때, 2) 암모니아 폐가스일 때에, 기존 폐가스 가습조 용수에 yeast extract를 보충한 경우 또는 yeast extract를 첨가하지 않고 탄소원으로 glucose를 첨가한 경우, 각각의 탈질수지를 구하고 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 악취폐가스처리 실험결과

3-1-1. 복합 악취폐가스 처리실험결과

폐가스 가습조(유동상호기 및 무산소조)와 바이오필터로 이루어진 바이오필터시스템을 운전하여 feed의 폐가스 가습조 처리 후, 바이오필터 1단 및 exit에서의 각각의 암모니아 농도 추이는 Fig. 5와 같다. 악취가스에 포함된 총 암모니아 부하의 경우 폐가스 가습조에서 약 75%가 제거되고, 후 공정인 바이오필터에서 20%이상 제거되었다. 한편 폐가스 가습조 및 바이오필터에서 처리되는 암모니아 농도는 반응조(폐가스 가습조)/바이오필터시스템을 운전하여 약 7일 후에 정상상태에 도달하였다. 폐가스 가습조의 무산소조에서 흡수되는 암모니아질소 흡수율은 Fig. 5에서 폐가스 가습조 인입농도와 처리농도 차이와 폐가스처리유량의 곱으로 표현되며, Table 3과 같이 약 0.28 mg/min으로 산출되었다.

한편 폐가스 가습조와 바이오필터의 각 단계에서의 톨루엔 농도 추이는 Fig. 6과 같다. 악취가스에 포함된 총 톨루엔 부하의 경우 humidifier에서 약 20%가 제거되고, 후공정인 바이오필터에서 70% 이상 제거되었다. 따라서 물에 용해도가 높은 암모니아의 경우에는

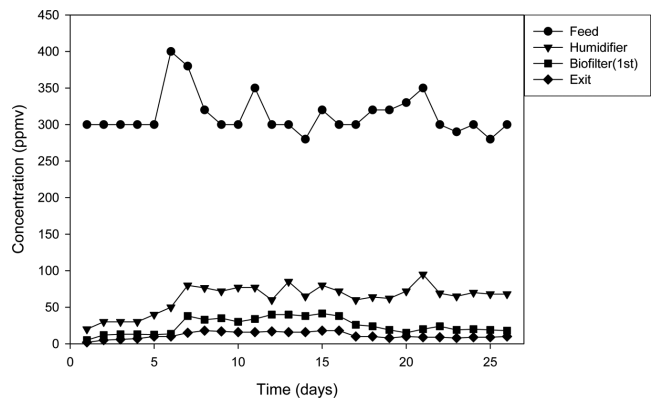


Fig. 5. Time-evolution of ammonia concentration at complex (ammonia, toluene and hydrogen sulfide) feed entrance, humidifier exit, 1st sampling port of biofilter and biofilter exit.

Table 3. Average absorption rate of ammonia in the humidifier

	Complex feed		Ammonia-containing feed	
	Medium composition (I)	Medium composition (II)	Medium composition (I)	Medium composition (II)
Difference between feeding waste air and humidifier-treated one (ppmv)	250.07(±30.41)	202.13(±10.72)	239.62(±25.33)	
Absorption rate (mg-N/min)	0.28(±0.03)	0.23(±0.01)	0.27(±0.03)	

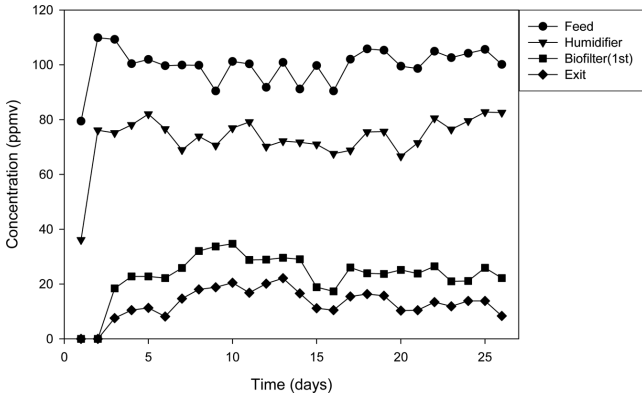


Fig. 6. Time-evolution of toluene concentration at complex (ammonia, toluene and hydrogen sulfide) feed entrance, humidifier exit, 1st sampling port of biofilter and biofilter exit.

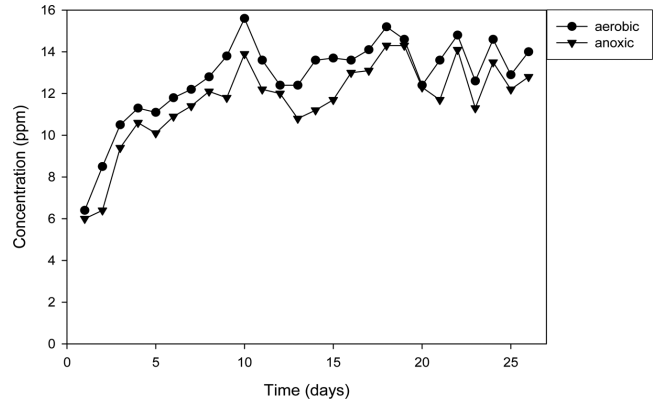


Fig. 8. Time-evolution of NO₃⁻ concentration in the aqueous phase of aerobic and anoxic humidifier (complex feed).

humidifier에서 주로 제거되었고, 용해도가 낮은 톨루엔의 경우는 바이오필터에서 주로 제거되었다. 또한 폐가스 가습조 및 바이오필터에서 처리되는 톨루엔 농도는 본 시스템을 운전하여, 암모니아 경우 보다 빠르게 약 2~3일 후에 정상상태에 도달하였다. 한편 황화수소의 경우는 폐가스 가습조에서 완전히 처리되어서 바이오필터로 인입되는 가습된 feed에서 황화수소가 검지되지 않았다.

폐가스 가습조 내부의 용수에 용존하는 암모니아성 질소과 NO₃⁻ 이온 농도의 시간에 따른 추이는 Figs. 7과 8과 같다. 또한 폐가스 가습조 내부의 용수 pH의 시간에 따른 추이로서 초기 pH 값은 7이었으나 실험기간 동안 약 8~9 값을 유지하였다. Nitrite (NO₂⁻) 농도는 측정 결과 0.002 ppm 정도로서 nitrate(NO₃⁻)에 비하여 상대적으로 너무 작아서 무시하였다. 용존 암모니아 농도는 Lee와 Lim[21]의 실험

결과에서는 1800~1900 ppm 사이 값을 유지하였으나, 본 연구에서는 Fig. 7에서와 같이 200~500 ppm 사이 값이었다. 그 이유는 폐가스 가습조 용수는 암모니아 산화균주인 *Bacillus cereus* L5의 성장 medium [21]에서 염화암모늄을 제외한 medium을 사용하였기 때문이다. 또한 본 연구에서 폐가스 가습조의 호기조 내부의 용수에 용존하는 산소와 암모니아성 질소 농도(Fig. 7)를 약 2 mg/L 및 350 mg/L로 하였을 때에 두 농도의 비는 0.0057로서 산소가 rate limiting 기질이 되기 시작하는 기준 비 값인 $\frac{3\text{mgO}_2}{\text{mgNH}_4\text{-N}}$ 의 0.2%에 불과하였다. 따라서 본 연구에서 폐가스 가습조의 무산소조의 비유동상 페타이어담체 내부공극에서는 더욱 무산소조 조건을 만족시켰다고 해석된다.

최근에 *Bacillus cereus* 균주의 종속영양 질산화가 보고되었다[23, 24]. 따라서 페타이어담체에 고정된 *Bacillus cereus* L5의 종속영양 질산화에 의하여 Fig. 8과 같이 가습조 호기조의 용수에서 거의 일정한 암모니아의 질산화에 의해서 NO₃⁻ 농도가 증가하였는데 그 농도는 참고문헌[23,24]의 실험결과와 거의 비슷하였다. Fig. 8과 같이 폐가스 가습조(유동상호기 및 무산소조)의 nitrate 농도는, 무산소조에서 발생하는 탈질반응 때문에 Lee와 Lim[21]의 실험결과에서는 무산소조 경우가 유동상호기조보다 약 3 ppm 정도 낮았으나, 본 연구에서는 약 1~2 ppm 낮았다. 무산소조에서 단위시간 당 탈질반응이 의하여 제거되는 질소의 양은, nitrite 농도를 무시하고 유동상호기조 및 무산소조 각각에서의 총 암모니아질소농도와 nitrate질소농도 합에 대한 폐가스 가습조 용수의 재순환 유량의 곱으로 표현될 수 있다. Figs. 7과 8에서 유동상호기조 및 무산소조에서의 총 암모니아질소농도와 nitrate질소농도 합에 대한 차이 값은 Table 4와 같이 평균적으로 약 42 mg/L로 나타내어지므로, 폐가스 가습조의 무산소조에서 단위시간 당 탈질반응이 의하여 제거되는 질소의 양은 약 0.42 mg/min으로 산정되었다. 따라서 Table 5에서의 용존 암모니아

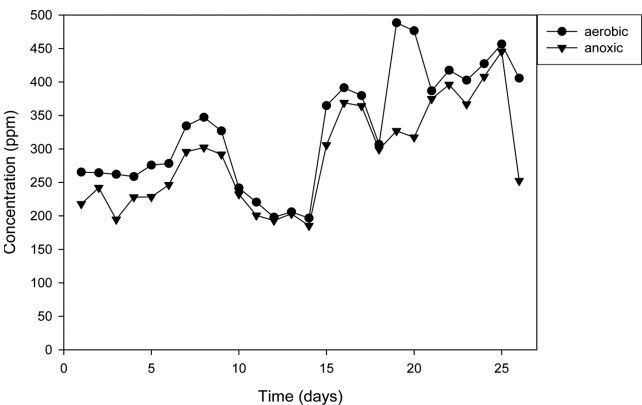


Fig. 7. Time-evolution of total dissolved ammonia-nitrogen in the aqueous phase of aerobic and anoxic humidifier (complex feed).

Table 4. Average denitrification rate in the anoxic reactor of the humidifier

	Complex feed		Ammonia-containing feed	
	Medium composition (I)	Medium composition (II)	Medium composition (I)	Medium composition (II)
Difference between total dissolved ammonia-N concentrations of aerobic and anoxic reactors (mg-N/L)	42.02(±45.90)		54.42(±52.02)	6.13(±5.10)
Difference between NO ₃ ⁻ concentrations of aerobic and anoxic reactors (mg-NO ₃ ⁻ /L)	1.13(±0.62)		3.02(±0.19)	0.62(±0.31)
Denitrification rate in anoxic reactor (mg-N/min)	0.42(±0.46)		0.55(±0.52)	0.06(±0.05)

*The nitrite concentration of ca. 0.002 ppm in the humidifier was so low, as compared to the nitrate concentration, as to be ignored in the calculation of denitrification rates.

Table 5. Average accumulation rate in the humidifier

	Complex feed		Ammonia-containing feed	
	Medium composition (I)	Medium composition (I)	Medium composition (I)	Medium composition (II)
Total dissolved ammonia-N (mg-N/min)	0.010	0	0.003	
NO ₃ ⁻ -N (mg-N/min)	0.000	0	0.000	
Total (mg-N/min)	0.010	0	0.003	

질소 누적률을 무시하였을 때에, 본 연구에서 폐가스 가습조에 단위 시간 당 흡수되는 암모니아질소량의 150%가 탈질에 의하여 폐가스 가습조의 무산소조에서 제거되었다. 이러한 50% 탈질초과 현상은 가습조 용수 내에 첨가된 yeast extract으로부터 생성된 암모니아질소 [25,26] 일부가 탈질반응에 의하여 제거되기 때문으로 해석된다. 반면에 Lee와 Lim[21]의 실험결과에서는 폐가스 가습조에서 단위시간 당 탈질반응이 의하여 제거되는 질소의 양 및 폐가스 가습조에서 흡수되는 암모니아질소 흡수율은 각각 1 mg/min 및 0.23 mg/min으로서, 폐가스 가습조에서 흡수되는 암모니아질소 흡수율보다 약 4배 많은 질소가 탈질에 의하여 제거되었다. 그 이유로서는 본 연구에서는 폐가스 가습조 용수는 암모니아 산화균주인 *Bacillus cereus* L5의 성장 medium [21]에서 염화암모늄을 제외한 medium을 사용하였기 때문이다.

3-1-2. 암모니아 폐가스 처리실험결과

3-1-2-1. 기존 폐가스 가습조 용수에 yeast extract를 보충한 경우

본 바이오필터시스템을 30일 간 계속해서 운전한 후에 7일 동안 관찰한 폐가스 feed의 가습조 처리 후와 바이오필터 1단 및 exit에서의 각각의 암모니아 농도 추이는 Fig. 9와 같다. 폐가스 가습조에서 흡수되는 암모니아질소 흡수율은 Fig. 9로부터 Table 3과 같이 약 0.23 mg/min으로 산출되었다. 악취가스에 포함된 총 암모니아 부하의 경우 폐가스 가습조에서 약 65%가 제거되고 후 공정인 바이오필터에서 나머지 약 35% 정도가 제거되어, 거의 100%의 암모니아 부하가 제거되었다. 폐가스 가습조에서는 암모니아 외에 톨루엔 및 황화수소의 부하가 추가된 복합 악취폐가스의 경우보다 약 10% 더 적게 암모니아가 제거되었는데, 이것은 탈질에 필요한 톨루엔과 같은 유기화합물의 공급 중단에 기인한다고 해석된다. 이와 반대로 바이오필터에서는 톨루엔 및 황화수소의 부하가 추가된 복합 악취폐가스의 경우보다 암모니아 부하가 약 15% 더 제거되었다. 이것은 황화수소

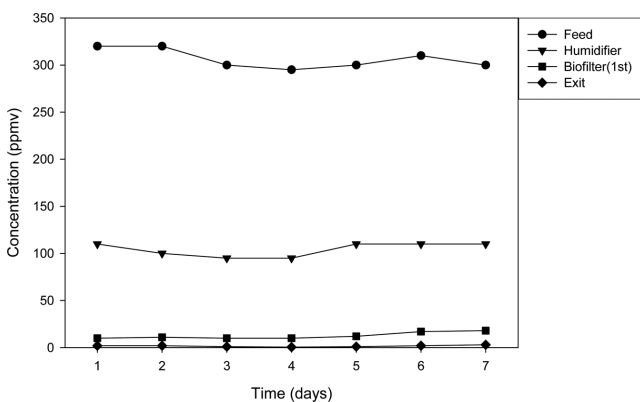


Fig. 9. Time-evolution of ammonia concentration at ammonia-containing feed entrance, humidifier exit, 1st sampling port of biofilter and biofilter exit.

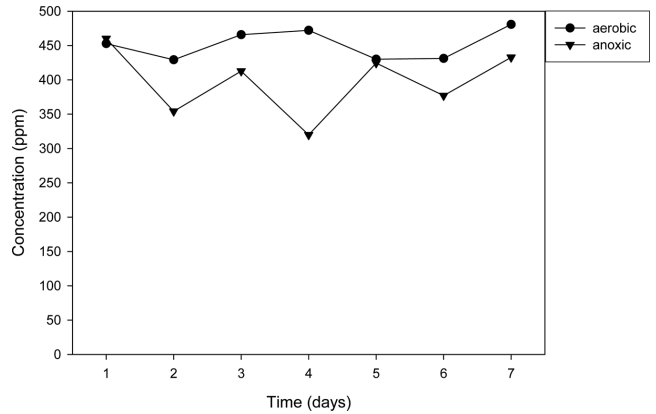


Fig. 10. Time-evolution of total dissolved ammonia-nitrogen concentration in the aqueous phase of aerobic and anoxic humidifier(ammonia-containing feed).

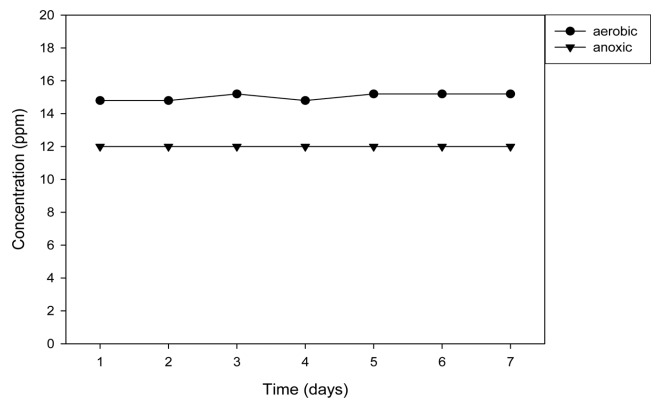


Fig. 11. Time-evolution of NO₃⁻ concentration in the aqueous phase of aerobic and anoxic humidifier (ammonia-containing feed).

및 톨루엔의 부하가 없어서 암모니아의 제거율이 거의 100%까지 제고된 것으로 설명될 수 있다.

한편 폐가스 가습조 내부의 용수에 용존하는 암모니아 및 NO₃⁻ 이온의 시간에 따른 농도 추이는 Fig. 10 및 11과 같다. 용존 암모니아 농도는 300~450 ppm으로서, 본 실험 전부터 비슷하게 정상상태를 유지하였는데, 그 이유는 본 실험에서 7일 동안 관찰하기 전에 이미 본 바이오필터시스템을 30일 간 계속해서 운전하였기 때문이다. Figs. 10 및 11에서 유동상호기조 및 무산소조에서의 총 암모니아질소농도와 nitrate질소농도 합은 평균적으로 약 55 mg/L로 나타내어지므로, 폐가스 가습조의 무산소조에서 단위시간 당 탈질반응이 의하여 제거되는 질소의 양은 Table 4와 같이 약 0.55 mg/min으로 산정되었다. 따라서 폐가스 가습조의 무산소조에서 탈질반응에 의하여 단위시간 당 제거되는 질소의 양이 암모니아질소 흡수율보다 약 96%만큼 더 컸다. 이러한 현상은 바이오필터시스템에 공급되는 암모니아 폐가스에 톨루엔 부하를 제외하여 탈질에 필요한 유기화

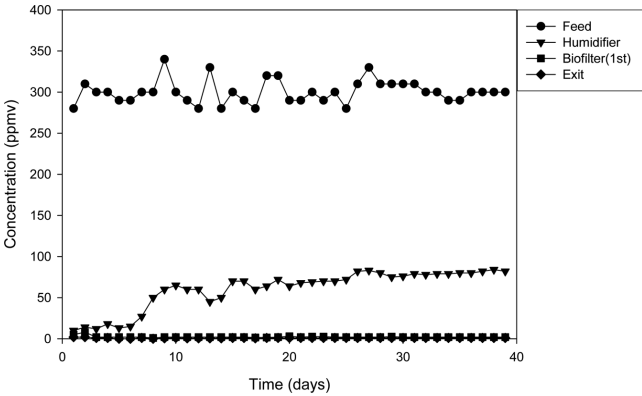


Fig. 12. Time-evolution of ammonia concentration at ammonia-containing feed entrance, exit of humidifier of which the medium contains glucose instead of yeast extract, 1st sampling port of biofilter and biofilter exit.

합물의 공급 중단에 따른 가습조 용수 내에 첨가된 yeast extract의 탄소원을 활용한 탈질반응과 동시에, yeast extract으로부터 생성된 암모니아질소[25,26] 또한 탈질반응에 의하여 탈질미생물이 제거하기 때문으로 해석된다.

3-1-2-2. 폐가스 가습조 용수에 yeast extract를 첨가하지 않고 탄소원으로 glucose를 첨가한 경우

폐가스 가습조 용수를 바꾸어서 yeast extract를 첨가하지 않고 탄소원으로 glucose를 첨가한 폐가스 가습조와 바이오필터로 구성된 바이오필터시스템에서, 암모니아 폐가스 feed의 가습조 처리 후와 바이오필터 1단 및 exit에서의 각각의 암모니아 농도 추이는 Fig. 12와 같다. 총 암모니아 부하는, feed 폐가스에 황화수소 및 톨루엔이 함유된 복합 악취폐가스와 마찬가지로 가습조에서 약 75%가 제거되었다. 그러나 후 공정인 바이오필터에서 나머지 약 25% 정도가 다 제거되어, 거의 100%의 암모니아 부하가 제거되었다. 한편 정상상태에 도달하기까지 걸린 시간은 약 10일로서 황화수소 및 톨루엔이 feed에 포함된 복합 악취폐가스 경우(약 7일)보다 약 3일 정도 더 오래 걸렸다. 한편 바이오필터에서는 톨루엔 및 황화수소의 부하가 추가된 복합 악취폐가스 경우보다 암모니아 부하가 약 5% 더 제거되었는데, 이것은 톨루엔 및 황화수소의 부하가 없어져서 암모니아의 제거율이 거의 100%까지 제고된 것으로 설명될 수 있다. 폐가스 가습조에서 흡수되는 암모니아질소 흡수율은 Fig. 12에서 폐가스 가습조 인입농도와 처리농도 차이와 폐가스처리유량의 곱으로 표현되며, Table 3과 같이 약 0.27 mg/min으로 산출되었다. 따라서 이러한 암모니아질소 흡수율을 값은, 바이오필터시스템의 feed가 복합 악취폐가스일 때 또는 기존 폐가스 가습조 용수에 yeast extract를 보충한 경우의 암모니아 폐가스일 때의, 폐가스 가습조에서 흡수되는 암모니아질소 흡수율과 매우 근사한 값을 보였다. 한편 폐가스 가습조 내부의 용수에 용존하는 암모니아질소 및 NO₃⁻ 이온의 시간에 따른 농도 추이는 Figs. 13 및 14와 같다. 용존 암모니아질소의 농도는 다른 경우와 다르게 암모니아 제거실험을 시작할 때에 미미하였고 바이오필터시스템 운전기간 동안 Fig. 13에서와 같이 40일 동안 누적되어서 누적된 용존 암모니아질소량은 Table 5와 같이 약 0.003 mg/min의 기율기로 계속 증가하였다. 그 이유는 폐가스 가습조 내부의 용수에 염화암모늄을 제거하였을 뿐만 아니라 yeast extract를 용수에 투

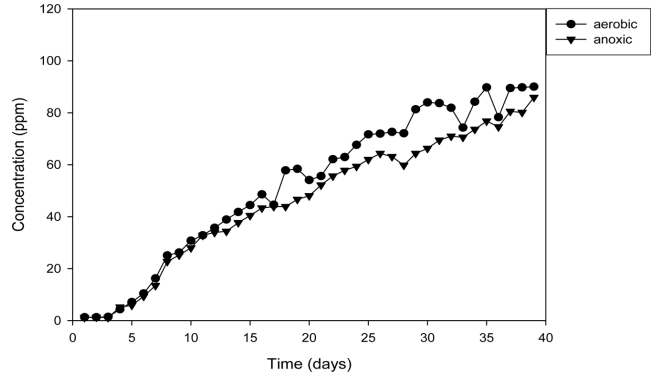


Fig. 13. Time-evolution of total dissolved ammonia-nitrogen in the aqueous phase of aerobic and anoxic humidifier of which the medium contains glucose instead of yeast extract (ammonia-containing feed).

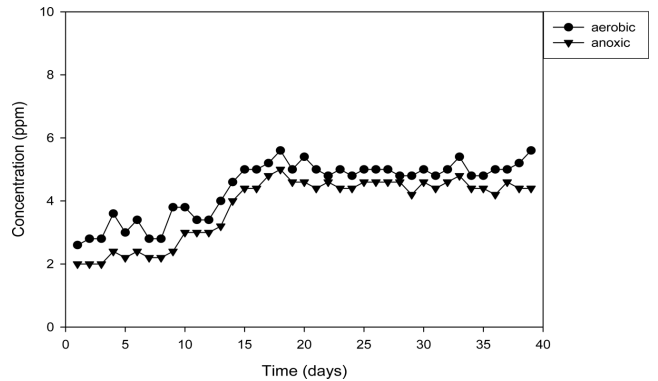


Fig. 14. Time-evolution of NO₃⁻ concentration in the aqueous phase of aerobic and anoxic humidifier of which the medium contains glucose instead of yeast extract (ammonia-containing feed).

입하지 않았기 때문에, 폐가스 가습조의 용존 암모니아의 암모니아 질소원은 암모니아 폐가스 feed의 암모니아 흡수에만 의존하기 때문이다. 또한 Figs. 13 및 14에서 유동상호기조 및 무산소조에서의 용존 암모니아질소농도와 nitrate질소농도 합이 낮은 평균적으로 약 6.27 mg/L로 나타내어지므로, 폐가스 가습조의 무산소조에서 단위시간 당 nitrate질소의 탈질반응이 의하여 제거되는 질소의 양은 Table 4와 같이 비교적 적은 약 0.06 mg/min으로 산정되었다. 따라서 용존 암모니아질소 누적률과 폐가스 가습조의 무산소조에서 단위시간 당 nitrate의 탈질반응에 의하여 제거되는 질소의 양의 합은, 용존 암모니아질소 누적률을 무시하였을 때에 약 0.06 mg/min으로서, 폐가스 가습조에서 흡수되는 암모니아질소 흡수율(i.e., 약 0.27 mg/min) 보다 약 0.21 mg/min의 차이만큼 적었다. 이와 같이 무산소조에서 glucose 탄소원이 산화되면서 NO₃⁻ 이온이 질소로 환원되는 탈질반응이외의, 호기조에서 *Bacillus cereus* L5에 의한 약 0.21 mg/min만큼의 호기탈질(aerobic denitrification)이 발생하였다고 해석되며, 이러한 *Bacillus cereus*균주의 호기탈질은 보고된 바 있다[23,24]. 따라서 총 탈질률은 암모니아질소 흡수율과 같은 약 0.27 mg/min으로 추정되어 진다. 한편 nitrate 농도는 Fig. 14와 같이 실험 시작 후 20일 동안 증가하다가 정상상태를 유지하였다. 그러한 nitrate 농도는 약 5 ppm 정도로서 다른 경우의 1/2~1/3 정도이었다.

3-2. 각 실험의 폐가스 가습조(유동상호기 및 무산소조)공정에서의 탈질수지

유동상 페타이어담체에 의하여 폐가스 가습조(유동상 호기조) 내부의 유체의 원활한 mixing이 이루어져서 complete mixed reactor로서 간주할 때에, Eq. 1과 같은 물질수지 식이 성립된다.

$$(C_{in}-C_{out}) Q = E K_y a (C^*-C)_{LM} V \quad (1)$$

where C_{in} = 폐가스의 가습조 인입 암모니아농도

C_{out} = 폐가스의 가습조에서 처리된 암모니아 농도

Q = 폐가스 유량

K_y = 총괄 물질전달계수

a = 가습조(호기조) 단위부피당 bubble의 비표면적

C^* = 기상의 암모니아 농도와 평형인 가습조(호기조) 내부의 용존 자유암모니아 농도

C = 가습조(호기조)의 용존 자유암모니아 농도

$(C^*-C)_{LM}$ = (C^*-C) 값의 로그평균값

V = 가습조(호기조)의 유효부피

E = 반응조 내부 액상 및 바이오막에서의 암모니아 생분해에 의한, 기액 계면에서 암모니아 물질전달 계수에 대한 enhancement factor

복합 악취폐가스 또는 암모니아 폐가스의 바이오필터실험에서 C_{in} 과 C_{out} 은 각각 약 300 ppm (207 mg/m³) 및 약 75 ppm (51.75 mg/m³) 이었고, 폐가스 유량과 가습조 중에서 호기조의 유효부피는 각각 2 L/min 및 1.9 L이었다.

한편 용존 free 암모니아농도(FA)와, 용존 free 암모니아 질소와 암모늄이온 질소의 합인 총 용존 암모니아질소와의 평형관계식은 Eq. 2와 같이 표현된다[27].

$$FA(mg/l) = \frac{17}{14} \times \frac{\text{Total ammonia as N (mg/l)} \times 10^{pH}}{K_b/K_w + 10^{pH}} \quad (2)$$

where, $K_b/K_w = e^{6344/T}$

본 연구의 가습조에서 초기 pH 값은 7이였으나 실험기간 동안 약 8~9 값을 유지함이 관찰되었다. 따라서 가습조 용수의 평균 pH와 온도조건을 각각 8.2와 303 K로 가정할 때에, 용존 free 암모니아 몰농도($C_L^{NH_3}$)와 총 용존 암모니아 몰농도(C_L^{NH})의 평형관계식은 Eq. 3과 같다.

$$\frac{C_L^{NH_3}}{C_L^{NH}} = \frac{10^{pH}}{e^{6344/T} + 10^{pH}} = \frac{1}{8.8} \quad (\text{at pH} = 8.2 \text{ and } T = 303 \text{ K}) \quad (3)$$

또한 가습조 용수의 303 K 온도조건에서, 가습조(호기조) bubble (기상) 내의 암모니아 농도(C)와 평형을 이루는 액상에서의 용존 free 암모니아농도(C*)는 Henry 법칙에 의하여 Eq. 4와 같이 표현된다.

$$C^* = H C \quad \text{where } H = 1134.6 \quad (4)$$

따라서 총 용존 암모니아질소가 평균 310 mg/L일 때에 Eq. 3에서 평형상태의 용존 자유 암모니아농도는 35.2 mg/L이고, 일반 크기의 bubble 내의 암모니아 인입 및 처리농도가 각각 300 ppm (205.1 mg/m³) 및 75 ppm (51.3 mg/m³)일 때에, 가습조(호기조) bubble (기상) 내의 암모니아 농도(인입 및 처리농도)와 평형을 이루는 액상에서의 암모니아농도는 각각 232.8 mg/L 및 58.2 mg/L로서 Eq. 5와 같은 물

질수지 식을 만족시킨다.

$$(205.1-51.3) \text{ mg/m}^3 \times 0.002 \text{ m}^3/\text{min} = E K_y a \times 81.2 \text{ mg/L} \times 1.9 \text{ L} \quad (5)$$

이와 같이 가습조 단위부피당 bubble의 비표면적과 향상된 물질전달계수의 곱의 값($E K_y a$)은 약 0.12/hr로 예측할 수 있다.

한편 바이오필터시스템의 feed가, 1)복합 악취폐가스일 때, 2) 암모니아 폐가스일 때에; 기존 폐가스 가습조 용수에 yeast extract를 보충한 경우 또는 yeast extract를 첨가하지 않고 탄소원으로 glucose를 첨가한 경우, 각각의 폐가스 암모니아 질소성분의 가습조에서의 흡수율은 Table 3과 같이, 각각 0.28 mg/min, 0.23 mg/min 및 0.27 mg/min 이어서 서로 매우 근사한 값을 보였다. 무산소조에서 탈질에 의하여 제거되는 탈질수지는 무산소에서도 dispersion이 효율적으로 발생하여 무산소조도 mixed reactor라고 간주했을 때에 Eq. 6과 같이 표현된다.

$$\text{무산소조에서의 탈질율} = \text{호기조에서 무산소조로 반송률} \times (a-b) \quad (6)$$

where

a: 용존 총 암모니아질소와 nitrate-N 농도의 합(호기조)

b: 용존 총 암모니아질소와 nitrate-N 농도의 합(무산소조)

바이오필터시스템의 feed가, 1)복합 악취폐가스일 때, 2) 암모니아 폐가스일 때에; 기존 폐가스 가습조 용수에 yeast extract를 보충한 경우 또는 yeast extract를 첨가하지 않고 탄소원으로 glucose가 첨가된 경우, 폐가스 가습조의 무산소조에서의 탈질율은 Table 4와 같이 각각 0.42 mg/min, 0.55 mg/min, 및 약 0.06 mg/min이었다. 한편 바이오필터시스템의 feed에 yeast extract를 첨가하지 않고 탄소원으로 glucose를 첨가한 경우에, 폐가스 가습조의 호기조에서 *Bacillus cereus* L5에 의한 호기탈질(aerobic denitrification)이 약 0.21 mg/min만큼 발생함이 유추되었다. 이 값을 다른 경우에도 적용할 수 있고 균주개체수가 정상상태에 있다고 가정할 때에, yeast extract로부터의 질소 공급율과 폐가스로부터 폐가스 가습조 용수로의 암모니아 질소 흡수율의 합은 폐가스 가습조의 무산소조에서의 탈질율과 호기조에서의 호기탈질율의 합이므로, 바이오필터시스템의 feed가, 1) 복합 악취폐가스일 때, 2) 암모니아 폐가스일 때에; 기존 폐가스 가습조 용수에 yeast extract를 보충한 경우 또는 yeast extract를 첨가하지 않고 탄소원으로 glucose가 첨가된 경우에, yeast extract로부터의 질소 공급율은 각각 0.35 mg/min, 0.53 mg/min 및 0 mg/min으로 산출되었다. 따라서 만약 yeast extract가 첨가되지 않았을 때에 세 가지 경우의, 폐가스 가습조의 무산소조에서의 탈질율은 Table 4의 값에서 감소 또는 변동 없이, 각각 0.07 mg/min, 0.02 mg/min 및 0.06 mg/min으로 서로 비슷하게 산출되었다.

3-3. 미생물 담체특성

페타이어담체의 겔보기밀도 및 공극률과 바이오필터담체의 겔보기 밀도 및 비표면적과 관련한, 페타이어담체 및 바이오필터담체의 특성은 참고문헌[21]의 담체분석결과와 같았다. 한편 바이오필터 내부의 미생물 담체(GAC+compost+페타이어담체)의 pH는, 복합 악취 폐가스의 경우와 암모니아 폐가스 경우에서 각각 7.0에서 6.5 사이 및 7.0에서 7.6 사이에서 변화하였다. 한편 바이오필터 내부의 미생물 담체의 함수율은 55%를 나타내었다.

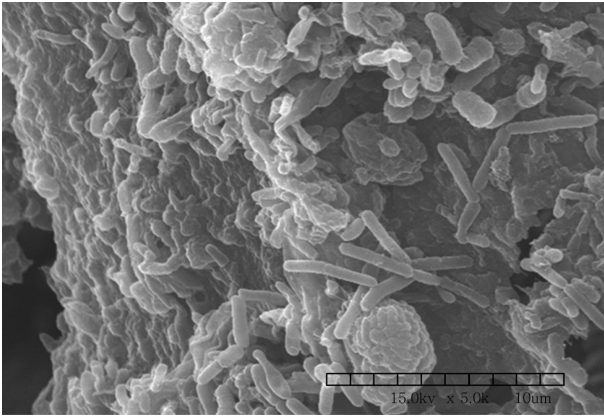


Fig. 15. Microbes composed of *Thiobacillus sp. IW*, *Bacillus cereus* L5 and *Burkholderia cepacia* G4 observed on the surface of the packing media of biofilter by field emission scanning electron microscope (Hitachi, S-4300).

3-4. 고정화 미생물

바이오필터담체의 표면에서의 *Thiobacillus sp. IW*, *Bacillus cereus* L5 and *Burkholderia cepacia* G4로 구성된 미생물 컨소시엄의 field emission scanning electron microscope (Hitachi, S-4300)의 image는 Fig. 15와 같다.

4. 결 론

복합 악취폐가스 처리실험에서, 암모니아 부하의 경우 폐가스 가습조에서 약 75%가 제거되고, 후 공정인 바이오필터에서 20%이상 제거되었다. 한편 톨루엔 부하의 경우 humidifier에서 약 20%가 제거되고, 후 공정인 바이오필터에서 70% 이상 제거되었다. 따라서 물에 용해도가 높은 암모니아의 경우에는 humidifier에서 주로 제거되었고, 용해도가 낮은 톨루엔의 경우는 바이오필터에서 주로 제거되었다. 폐가스 가습조 내부의 용수 초기 pH 값은 7이었으나 실험기간 동안 약 8~9 값을 유지하였다. 황화수소 및 톨루엔의 공급을 중단하고 기존 폐가스 가습조 용수에 yeast extract를 보충한 실험에서는, 총 암모니아 부하의 경우 폐가스 가습조에서 약 65%가 제거되고 후 공정인 바이오필터에서 나머지 약 35% 정도가 제거되어, 거의 100%의 암모니아 부하가 제거되었다. 폐가스 가습조에서는 암모니아 외에 톨루엔 및 황화수소의 부하가 추가된 복합 악취폐가스의 경우보다 약 10% 더 적게 암모니아가 제거되었는데, 이것은 탈질에 필요한 톨루엔과 같은 유기화합물의 공급 중단에 기인하였다. 그러나 바이오필터에서는 톨루엔 및 황화수소의 부하가 추가된 복합 악취폐가스의 경우보다 암모니아 부하가 약 15% 더 제거되었다. 한편 황화수소 및 톨루엔의 공급을 중단하고 폐가스 가습조 용수에 yeast extract를 첨가하지 않고 탄소원으로 glucose를 첨가한 경우에는, 총 암모니아 부하는 feed 폐가스에 황화수소 및 톨루엔이 함유된 복합 악취폐가스와 마찬가지로 가습조에서 약 75%가 제거되었다. 그러나 후 공정인 바이오필터에서 나머지 약 25% 정도가 다 제거되어서 거의 100%의 암모니아 부하가 제거되었다.

바이오필터시스템의 feed가, 복합 악취폐가스일 때, 또는 암모니아 폐가스일 때에, 기존 폐가스 가습조 용수에 yeast extract를 보충한 경우 및 폐가스 가습조 용수에 yeast extract를 첨가하지 않고 탄

소원으로 glucose를 첨가한 경우에, 폐가스 가습조에서 흡수되는 암모니아질소 흡수율은 각각 약 0.28 mg/min, 약 0.23 mg/min 및 약 0.27 mg/min으로 산출되어서 서로 매우 근사한 값을 보였다. 복합 악취폐가스의 경우는 탈질을 위한 탄소원으로 톨루엔이 공급되어서 폐가스 가습조에 단위시간 당 흡수되는 암모니아질소량의 150%가 폐가스 가습조의 무산소조에서 탈질이 되었으나, 암모니아 폐가스 경우에는 톨루엔 공급이 중단되어서 yeast extract 탄소원이 사용됨과 동시에 무산소조에서의 폐가스 유래 암모니아질소와 yeast extract 질소원의 탈질이 암모니아질소 흡수율보다 약 96% 정도 더 컸다. 또한 암모니아 폐가스 경우에서, 폐가스 가습조 용수에 yeast extract 대신에 glucose를 첨가한 경우에서, 폐가스 가습조의 무산소조에서의 탈질 외에 호기조에서 호기탈질(aerobic denitrification)이 약 0.21 mg/min만큼 발생함이 유추되었다. 또한, 폐가스 가습조(유동상 호기조)의 bubble column 모델링에서 유동상 호기조 단위부피당 bubble의 비표면적과 향상된 물질전달계수의 곱의 값($E K_L a$)은 0.12/hr로 평가되었다.

References

- Steinfeld, H., Gerber, P., Wassenaar, T., Castel, V., Rosales, M. and de Haan, C., Livestock's long shadow (Environmental issues and options), Food & Agriculture Organization of the UN(2006).
- FAO Statistical Yearbook 2013 (World Food and Agriculture), Food & Agriculture Organization of the UN(2013).
- <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/airbase-the-european-air-quality-database-8>.
- Jacobsen, B. H., "Reducing Ammonia Emissions in Europe: Costs, Regulations and Targets with Focus on Denmark," 18th International Farm Management Congress Methven, Canterbury, New Zealand (2011).
- Lemay, S. P., Martel, M., Belzile, M., Zegan, D., Feddes, J., Godbout, S. and Pelletier, F., "A Systematic Literature Review to Identify an Air Contaminant Removal Technology for Swine Barn Exhaust Air," CSBE/SCGAB Annual Conference Rodd's Brudenell River Resort, Prince Edward Island, Canada (2009).
- Melse, R. W. and Ogink, N. W. M., "Air Scrubbing Techniques for Ammonia and Odor Reduction at Livestock Operations: Review of on-farm Research in the Netherlands," *Transactions of the ASAE*, **48**(6), 2303-2313(2005).
- Van der Heyden, C., Demeyer, P. and Volcke, E. I. P., "Migrating Emissions from Pig and Poultry Housing Facilities Through Air Scrubbers and Biofilters: State-of-the-art and Perspectives," *Bio-systems Engineering*, **134**, 74-93(2015).
- Kamstra, A., Blom, E. and Terjesen, B. F., "Mixing and Scale Effect Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) Performance," *Aquacult. Eng.*, **78**, 9-17(2017).
- Summerfelt, S. T., "Design and Management of Conventional Fluidised-sand Biofilter," *Aquacult. Eng.*, **34**(3), 275-302(2006).
- Timmons, M. B., Holder, J. and Ebeling, J. M., "Application of Microbead Biological Filters," *Aquacult. Eng.*, **34**(3), 332-343(2006).
- Greiner, A. D. and Timmons, M. B., "Evaluation of the Nitrification Rates of Microbead and Trickling Filters in an Intensive Recirculating Tilapia Production Facility," *Aquacult. Eng.*, **18**(3), 189-200(1998).
- Pfeiffer, T. J. and Wills, P. S., "Evaluation of Three Types of

- Structured Floating Plastic Media in Moving Bed Biofilters for Total Ammonia Nitrogen Removal in a Low Salinity Hatchery Recirculating Aquaculture System,” *Aquacult. Eng.*, **45**(2), 51-59 (2011).
13. Eding, E. H., Kamstra, A., Verreth, J. A. J., Huisman, E. A. and Klapwijk, A., “Design and Operation of Nitrifying Trickling Filters in Recirculating Aquaculture: a Review,” *Aquacult. Eng.*, **34**(3), 234-260(2006).
 14. Malone, R. F. and Pfeiffer, T. J., “Rating Fixed Film Nitrifying Biofilters Used in Recirculating Aquaculture Systems,” *Aquacult. Eng.*, **34**(3), 389-402(2006).
 15. Harremoës, P., in R. Mitchell (Ed.), *Water Pollution Microbiology*, Vol. 2, Wiley, New York, 71-109(1978).
 16. Bovendeur, J., Eding, E. H. and Henken, A. M., “Design and Performance of a Water Recirculation System for High-density Culture of the African Catfish *Clarias gariepinus* (Burchell 1822),” *Aquaculture*, **63**, 329-353(1987).
 17. Hem, L. J. and Rusten, B., “Nitrification in a Moving Bed Biofilm Reactor,” *Water Res.*, **28**(6), 1425-1433(1994).
 18. Zhu, S. and Chen, S., “Impacts of Reynolds Number on Nitrification Biofilm Kinetics,” *Aquacult. Eng.*, **24**(3), 213-229(2001).
 19. Prehn, J., Waul, C. W., Pedersen, L. F. and Arvin, E., “Impact of Water Boundary Layer Diffusion on the Nitrification Rate of Submerged Biofilter Elements from a Recirculating Aquaculture System,” *Water Res.*, **46**(11), 3516-3524(2012).
 20. 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.*, **39**(5), 600-606(2001).
 21. Lee, E. J. and Lim, K. H., “Treatment of Malodorous Waste Air Using Hybrid System,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(3), 382-390 (2010).
 22. Lee, E. J. and Lim, K. H., “Evaluation of Adsorption Characteristics of the Media for Biofilter Design,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(5), 808-815(2008).
 23. Rout, P. R., Bhunia, P. and Dash, R. R., “Simultaneous Removal of Nitrogen and Phosphorous from Domestic Wastewater Using *Bacillus Cereus* GS-5 Strain Exhibiting Heterotrophic Nitrification, Aerobic Denitrification and Denitrifying Phosphorous Removal,” *Bioresource Technology*, **244**, 484-495(2017).
 24. Kim, J. K., Park, K. J., Cho, K. S., Nam, S.-W., Park, T.-J. and Bajpai, R., “Aerobic Nitrification–denitrification by Heterotrophic *Bacillus* Strains,” *Bioresource Technology*, **96**, 1897-1906(2005).
 25. Park, C. B. and Lee, S. B., “Ammonia Production from Yeast Extract and its Effect on Growth of the Hyperthermophilic Archaeon *Sulfolobus solfataricus*,” *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, **3**, 115-118 (1998).
 26. Mikami, Y., Yoneda, H., Tatsukami, Y., Aoki, W. and Ueda, M., “Ammonia Production from Amino Acid-based Biomass-like Sources by Engineered *Escherichia coli*,” *AMB Express*, **7**, 83-89 (2017).
 27. Wang, J. and Yang, N., “Partial Nitrification Under Limited Dissolved Oxygen Conditions,” *Process Biochemistry*, **39**, 1223-1229 (2004).