

碩士學位論文

제주도 스코리아를 담체로 충전한
바이오필터에서
Ethyl Acetate와 2-Butanol
혼합가스의 제거 특성



濟州大學校 大學院

環境工學科

姜景皓

2003年12月

제주도 스큐리아를 담체로 충전한
바이오필터에서
Ethyl Acetate와 2-Butanol
혼합가스의 제거 특성

指導教授 甘相奎

姜景皓

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2003 年 12 月

姜景皓의 工學碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 許喆九 印

委 員 趙恩一 印

委 員 甘相奎 印

濟州大學校 大學院

2003 年 12 月

Removal Characteristics of Mixed Gas
(Ethyl Acetate and 2-Butanol) in the Biofilter
Packed with Jeju Scoria Media

Kyung-Ho Kang

(Supervised by professor Sang-Kyu Kam)

A thesis submitted in partial fulfillment of the
requirement for the degree of Master of Engineering



2003 . 12 .

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Chul Goo. Hu, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Eun Il Cho, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental engineering

December. 2003

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

I. 서론	1
II. 이론적 배경	5
2.1 휘발성 유기화합물(VOCs)의 특성	5
2.2 휘발성 유기화합물(VOCs)의 규제	10
2.3 휘발성 유기화합물(VOCs)의 제거 방법	11
2.3.1 물리·화학적 제거 방법	11
2.3.2 생물학적 제거 방법	14
2.4 담체충진형 생물제거 방법	16
2.4.1 생물학적 제거의 원리	16
2.4.2 장치의 구성	18
2.4.3 Biofilter의 설계 인자	20
III. 재료 및 방법	24
3.1 실험장치 및 재료	24
3.2 시료의 분석	26
IV. 결과 및 고찰	27
4.1 Biofilter 담체와 미생물 특성	27

4.1.1 담체(scoria) 특성	27
4.1.2 미생물	30
4.2 Biofilter의 단일물질 제거 특성	34
4.2.1 Ethyl acetate와 2-butanol의 유입농도 변화에 따른 제거 특성	34
4.2.2 EBCT 변화에 따른 ethyl acetate와 2-butanol 제거 특성	39
4.2.3 최대제거용량 산출	43
4.2.4 pH 및 압력 손질	47
4.3 Biofilter의 혼합가스 제거 특성	50
4.3.1 혼합농도변화에 따른 가스별 제거 특성	50
4.3.2 제거용량에 의한 제거 특성 비교	54
V. 결론	57
VI. 참고문헌	59



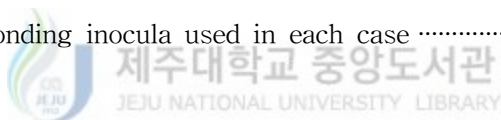
List of Figures

Fig. 1. Internal mechanisms of a biofilter	17
Fig. 2. Principal features of (a) bioscrubber, (b) trickling biofilter, and (c) biofilter design	19
Fig. 3. Schematic diagram of biofilter system in this study	25
Fig. 4. XRD pattern of Jeju scoria used in this study	29
Fig. 5. Photograph of scoria used as packing material of biofilter	30
Fig. 6. Photograph of scanning microscope of (a) scoria surface (x 100) and (b) microorganims (x 5,000) attached on the scoria surface.	33
Fig. 7. Inlet and outlet concentration profiles of (a) ethyl acetate and (b) 2-butanol under different inlet concentration	37
Fig. 8. Removal efficiency of (a) ethyl acetate and (b) 2-butanol under different inlet concentration	38
Fig. 9. Inlet and outlet concentration profiles of (a) ethyl acetate and (b) 2-butanol under different EBCT	41
Fig. 10. Removal efficiency of (a) ethyl acetate and (b) 2-butanol under different EBCT	42
Fig. 11. Relationship between inlet loading and elimination capacity of (a) ethyl acetate and (b) 2-butanol under different inlet concentration	45
Fig. 12. Relationship between inlet loading and elimination capacity of (a) ethyl acetate and (b) 2-butanol under different EBCT	46
Fig. 13. Variation of head loss, pH and temperature for (a) ethyl acetate and (b) 2-butanol during operating times	49

Fig. 14. Inlet and outlet concentration profiles under different inlet concentration of ethyl acetate	52
Fig. 15. Removal efficiency of ethyl acetate under different inlet ethyl acetate concentration (2-butanol concentration was fixed at 250 ppm)	52
Fig. 16. Inlet and outlet concentration profiles under different inlet concentration of 2-butanol	53
Fig. 17. Removal efficiency of 2-butanol under different inlet 2-butanol concentration (ethyl acetate concentration was fixed at 250 ppm)	53
Fig. 18. Fig. 19. Relationship between inlet loading and elimination capacity of ethyl acetate for mixed and single gas (2-butanol : 250 ppm, ethyl acetate : 300~750 ppm)	56
Fig. 19. Relationship between inlet loading and elimination capacity of 2-butanol for mixed and single gas (ethyl acetate : 150 ppm, 2-butanol : 250~750 ppm)	56

List of Tables

Table 1. Example of VOCs products in food waste	7
Table 2. Physicochemical characteristics of VOC	8
Table 3. Effect of health	9
Table 4. Physicochemical methods for VOCs removal	11
Table 5. Biological methods for VOCs removal	14
Table 6. Analytical condition of gas-chromatography	26
Table 7. Mineral composition of Jeju scoria	28
Table 8. Chemical composition of Jeju scoria	28
Table 9. Physical characteristic of packing material of biofilter	29
Table 10. Different contaminants treated in bioreactors and corresponding inocula used in each case	32



Summary

The removal characteristics of ethyl acetate and 2-butanol (which are volatile organic compounds (VOCs)) emitted from food waste treatment plants, were investigated in the biofilter packed with Jeju scoria media, and the results obtained were summarized as follows:

1. For ethyl acetate gas, the adaptation period of microorganisms to the change of influent concentration was found to be about 3 days, and its removal efficiencies for EBCTs (empty bed contact time) of 15 sec, 10 sec and 7.5 sec at the inlet concentration of 300 ppm, were 100%, 75% and 61%, respectively.
2. For 2-butanol gas, the adaptation period of microorganisms to the change of influent concentration was also found to be about 3 days, and its removal efficiencies for EBCTs of 15 sec, 10 sec and 7.5 sec at the inlet concentration of 300 ppm, were 100%, 71% and 56%, respectively, indicating that its removal was about 5% lower than ethyl acetate for EBCTs of 10 sec and 7.5 secs.
3. It is considered that the biofilter packed with Jeju scoria media at EBCT of 15 sec could treat ethyl acetate and 2-butanol effectively at the higher flow rate of 3 to 10 times than the commercial biofilter, taking into considerations that the latter was operated at EBCTs of 50-150 sec in most cases.
4. The maximum elimination capacities of ethyl acetate and 2-butanol were determined to be 316-318 g/m³/hr and 245-251 g/m³/hr, respectively.

During the operation of 65 days, the pressure drop through the biofilter column was lower than 13 mmH₂O, and the pH in the drain water decreased from 7.2 to 5.0. However, the pH drop did not affect on the microbial activity or the removal of the gases used in this study.

5. For the treatment of mixed gas (ethyl acetate and 2-butanol), the inhibition between them was not observed. Comparing the removal efficiency of mixed and single gases at the same single and mixed inlet concentrations, it was found that the removal efficiency for ethyl acetate, was the same in the single and mixed gases, but, for 2-butanol, it was 9% higher in the mixed gas than the single gas.
6. Comparing the elimination capacity in the case of mixed and single (ethyl acetate) gases at the same inlet loadings, it was found that the difference in the elimination capacity between mixed and ethyl acetate gases was about 0-7 g/m³/hr, indicating that the interaction between both of them did not occur when 2-butanol showing lower degradation was inlet at lower concentrations and ethyl acetate showing relatively higher degradation was inlet at higher concentrations.
7. Comparing the elimination capacity in the case of mixed and single (2-butanol) gases at the same inlet loadings, it was found that the elimination capacity of mixed gas was about 0-39 g/m³/hr higher than that of 2-butanol, indicating that the interaction (synergism) between both of them occurred when 2-butanol showing lower degradation was inlet at higherr concentrations and ethyl acetate showing relatively higher degradation was inlet at lower concentrations.

I. 서론

인위적으로 발생된 화학물질은 여러형태로 대기로 배출되고 대기중에서 화학반응성에 따라 환경에 영향을 초래한다(Miller, 1991). 유류 및 유기용제의 사용확대로 배출이 증가하고 있는 휘발성 유기화합물은 다양각색의 형태로 대기에 영향을 준다.

휘발성 유기화합물(VOCs, volatile organic compound)은 비점이 100℃이하이고, 25℃에서 증기압이 1 mmHg보다 큰 물질을 말하는 것으로서 대기 중에서 이동성이 강하고 냄새를 유발할 뿐만 아니라, 마취성이 강한 오염물질로 알려져 있다(Kim and Choi, 2002).

휘발성 유기 화합물은 인쇄, 플라스틱, 냉매공장, 전자 및 페인트 제조공장과 같은 산업공정에서 널리 사용되고 있는데, 주로 인쇄, magnetic tape 제조, film coating, 음식물 쓰레기 등에서 발생되어진다(Martin, 1998). 특히 음식물 쓰레기에서는 ethanol, ethyl acetate, 2-butanol, chloroform, toluene, benzene 등과 같은 VOCs 물질들이 발생하는데(환경부, 2001), 발암성과 중추신경계 마비, 간과 신장 등에 독성을 나타내는 것으로 알려져 있다(Martin, 1998).

이러한 VOCs의 환경보건상 유해성으로 인해 VOCs감축과 제어를 대기질 관리의 주요정책수단으로 설정하는 국가가 증가하는 추세이다. 외국사례를 보면, 1999년 12월 1일에는 유럽 및 북미 35개 국가의 각료들이 스웨덴의 고텐부르크에 모여 VOCs를 비롯한 장거리 월경성 대기오염물질규제에 관한 의정서를 채택함으로써 2010년까지 VOCs 배출량을 1990년 기준으로 40%를 줄이기로 하는 등향후에도 더욱 규제가 강화 될 전망이다(Ha and Choi, 2000).

우리나라 환경부에서도 1995년 12월 개정된 대기환경보전법에서 '휘발성 유기화합물의 규제' 규정을 신설, 이에 따른 시행령 및 시행규칙을 제정하여 1999년 1월 1일부터 주요 배출원 별로 단계적으로 VOCs에 대한 관리 및 규제를 시행하고 있다(Ha and Choi, 2000).

이런 VOCs에 대한 관리 및 규제와 더불어 VOCs 물질의 제거의 중요성과 필요성 또한 증가됨에 따라 다양한 종류의 제거기술이 개발되고 있는데, 최근에는 기존의 전통적인 VOCs 제거 기술보다도 저 비용으로 운전할 수 있는 장점을 가진 새로운 제거 기술인 biofilter가 많은 관심이 집중되고 있으며, biofilter 기술에 의해 VOCs나 악취물질을 효과적으로 제거할 수 있음을 보였다(Chang 등, 2001; Abumaizar 등, 1998; Bohn, 1992; Lesson and Winer, 1991).

Biofilter의 제거효율을 극대화하기 위해서는 담체의 선정이 중요한 과제인데, 담체로 사용하기 위해 갖추어야 할 조건으로는 영양염류, 수분함량, pH, 유기 탄소량 등이 적절하여 미생물 성장을 위한 최적의 환경을 만들 수 있어야 하며 넓은 비표면적을 갖고 장시간 사용에 따른 압력손실 증가와 실제 EBCT 감소를 방지할 수 있어야 한다. 또한 재질의 입도분포와 다공구조가 될 수 있는 한 많은 면적을 제공하여 미생물 부착면적, 오염물질 수착능력 그리고 담체 부피당 반응 용적을 최대화할 수 있어야 한다. 더불어 높은 수분함유와 공극율 그리고 낮은 부피밀도를 가져야 한다(Namkoong 등, 2000; Ha and Choi, 2000; Warren and Raymond, 1997).

일반적으로 사용되는 biofilter 담체로는 compost, 토양, peat, bark, wood chip, 석회석, 활성탄, 인공재료 등 다양하며, 탈취효율, 가격, 생산지역 등을 고려하여 선정되고 있다. 그러나 퇴비, peat, wood chip 등과 같은 천연 담체는 높은 물리적 흡착력과 양호한 수분 보수력을 지녀 높은 제거 효율을 보이기는 하나 충전체 자체의 분해 및 압착현상으로 clogging 및 channeling 현상이 생겨 공정 효율의 저하나 교체주기를 단축시키는 원인이 되고 있다(George 등, 1997; Tang and Hwang, 1996). 이러한 단점을 보완하기 위해 최근에는 compost 또는 peat와 같은 유기성 담체에 perlite, 활성탄, 세라믹 등과 같은 무기성 담체를 혼합하여 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있다(Van Lith and Michelsen, 1997; Deshusses 등, 1999; Windsperger 등, 1990; Deshusses 등, 2000; Baltzis, 1994).

제주도에 널리 분포하고 있는 스킨리아는 화산석의 일종으로 비표면적이 넓고, 충전 밀도가 낮으며, 높은 함수율을 가지고 있을 뿐만 아니라 적당한 강도를 지니고 있으며 가격이 저렴하여 기존 담체들에 비해 biofilter의 담체로서 우수한 특성을 가지고 있는 것으로 사료된다. 제주도 스킨리아를 biofilter의 담체로 사용

한 사례로는 Bin 등(2001) 및 Cho 등(2000)의 연구가 있으며, 이들 선행연구자들도 제주도 스킨리아가 biofilter용 담체로서 우수한 성능을 보였다고 하였다. 그러나 이들의 연구는 황화수소를 대상기체로 한 것으로 VOCs를 대상기체로 한 연구는 Lee 등(2003)이 toluene을 대상가스로 한 것 외에는 아직까지 보고된 바가 없다.

Biofilter를 이용한 악취 및 VOC 처리에 관한 연구로는 Zhou 등(1998)의 benzene에 관한 연구, Delhomenie 등(2002), Maria 등(1999), Kiared 등(1997) 및 Shareefdeen and Baltzis(1994)의 toluene에 관한 연구, Jorio 등(2000)의 xylene에 관한 연구, Leson and Winer(1991)의 benzene, toluene 및 xylene에 관한 연구, Abumaizar 등(1998) 및 Sorial 등(1997)의 BTEX에 관한 연구, Ergas 등(1994)의 dichloromethane에 관한 연구, Christen 등(2002)의 ethanol에 관한 연구, Shareefdeen 등(1993)의 methanol에 관한 연구, Elias 등(2002), Oyarzun 등(2003), Yang and Allen(1994)의 H₂S에 관한 연구, Liang 등(2000)의 NH₃에 관한 연구, Chung 등(2000)의 H₂S와 NH₃의 혼합가스에 관한 연구 등과 같이 많이 있다.

또한, 음식물 쓰레기 처리시 배출되는 VOCs 물질인 ethyl acetate와 2-butanol을 대상가스로 한 biofilter 연구로는 Deshusses 등(1999) 및 Windsperger 등(1990)이 biofilter를 이용하여 수행한 ethyl acetate 제거에 관한 연구와 Lu 등(2001)이 trickle-bed air biofilter를 이용하여 ethyl acetate 제거에 관한 연구가 있으며, Deshusses 등(2000) 및 Baltzis (1994) 등에 의해 수행된 2-butanol 제거에 관한 연구 등이 있다. 또한, Hwang 등(2003)은 여러 종류의 박테리아를 배양하여 조합한 미생물을 이용한 biofilter를 사용하여 ethyl acetate와 toluene의 혼합가스 제거에 대한 연구를 수행한 바 있으며, Liu 등(2002)는 compost를 담체로 한 biofilter에 의해 ethyl acetate와 toluene의 혼합가스 제거에 대한 연구를 수행한 바 있다. 그러나, 이들 연구는 ethyl acetate 또는 2-butanol의 단일 가스를 대상으로 하여 수행되었거나 toluene을 혼합가스로 하여 수행된 것으로 아직 까지 ethyl acetate와 2-butanol의 혼합가스 제거에 대한 연구는 보고된 바가 없다. 특히 실제 현장에서 발생하는 대부분의 VOC 가스는 단일가스로 존재하는 것이 아니라 혼합가스이기 때문에 이들 혼합가스를 biofilter로 처리시 각 성분사이에는

제거능에 있어서 상승작용과 상쇄작용의 상호작용이 존재할 수 있다(첨단환경기술 편집부, 2001).

따라서 본 연구에서는 제주도 스크리아를 biofilter의 담체로 사용하였으며, 제주도 스크리아를 biofilter의 담체로 사용시에 ethyl acetate 및 2-butanol 단일 가스의 제거 특성은 물론 ethyl acetate와 2-butanol 혼합가스의 제거 특성에 대해 검토하였다. 또한 유입농도 및 유입유량의 변화에 따른 제거 특성을 조사하고 최대 제거용량을 산정하였으며, 운전에 따른 biofilter 컬럼내의 압력손실과 pH의 변화를 조사하였다.



II. 이론적 배경

2.1 휘발성 유기화합물(VOCs)의 특성

휘발성 유기화합물(VOCs, volatile organic compound)은 대기중에서 질소산화물과 공존하며 햇빛의 작용으로 화학 반응을 일으켜 화학 산화성 물질을 생성시켜 광화학 스모그를 발생시키는 물질이다. 또한 마취성이 강하고 잠재적인 독성 및 발암성을 가지고 있어서 이들에 의한 환경오염은 특별한 관심을 집중시키고 있는 실정이다(Makram 등, 1996). 이런 상황에 미국의 Clean Air Act에서 190여종의 대상물질(Hazardous Air Pollutant, HAP)을 규제하는 개정법안이 통과된 후에 대기중의 VOCs의 방류는 엄격한 규제대상이 되었다(Ruddy 등, 1993; Leson and Winer, 1991).

주요 VOCs 물질로는 알코올류(2-Butanol, MeOH, Propanol 등), 탄화수소류(Ethyl acetate, Hexane 등), 방향족화합물(BTEX, Phenol, Styrene 등), 유기산류(Butyric acid, Valeric acid 등), 케톤류(Acetone, MEK, MIBK 등), 알데히드류(Acetaldehyde)등이 있다.

2-butanol과 ethyl acetate은 음식물 쓰레기 퇴비화 과정에서 발생된다고 알려져 있는데, Table 1은 음식물 쓰레기에서 배출되어 나오는 VOCs의 종류를 나타내었다(환경부 대기 관리과, 2001). 2-butanol의 물리·화학적 성질을 간단히 살펴보면 화학식은 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 이고 분자량은 74.12, 비중은 0.808, 끓는점은 99.5°C , 20°C 에서 증기압은 13 mmHg과 같은 특성을 가지고 있다. Ethyl acetate는 대기로 배출되어지는 중요한 오염물 중 하나인데, 제약공장, 폐기물 처리업체, 화학공장, 기계가공공장 등 다양한 곳에서 배출되어지고 있다. 또한 polyurethane과 epoxy의 생산에서 용매로 널리 이용되며(Lu 등, 2001), 자극적이고 폭발성을 가지고 있으며 인체에는 호흡기계통에 유해한 물질인 것으로 알려져 있다(Liu 등, 2002). 미국의 Clean Air Act에서 정한 190여종의 대상물질 중의 하나인 methanol은 친수성(hydrophilic)의 성질이 있는 반면, α -Pinene은 거의 물에 녹지

않은 소수성(hydrophobic)의 성질을 갖고 있고 펄프나 제지공장에서 배출되어진다(Mohseni and Aleen, 2000). Methyl ethyl ketone(MEK)은 산업용 용매로 폭넓게 사용되어지는 VOCs의 일종으로서 페인트, 니스, 잉크 등의 주성분이다. 이러한 MEK는 전 세계적으로 매년 60만 톤 정도의 규모로 생산되고 있으며 그중 상당량이 주변 환경을 오염시키고 있다(Geoghengan, 1997). 우리나라에서 1992년부터 공포된 대기 환경보전법에서 규제하는물질 가운데 trimethylamine (TMA)은 생선이 부패하면서 발생한다(환경처, 1992). 다량의 생선을 소비하는 우리나라에서 발생하는 음식쓰레기와 어류가공 공장 등에서 발생하는 폐수에 다량 포함되어 있다(Gamati 등, 1991).

그 밖의 산업공정에서 광범위하게 사용되고 있는 주요 VOCs의 물리·화학적 성질과 인체에 미치는 영향등을 Table 2와 3에 나타내었는데, 연료첨가제, 도료공업, 접착제, 칠기, 냉각제, 세척제, 광택제, 잉크, 가죽공업 등에 이러한 물질들이 광범위하게 사용된다(Martin 등, 1998). 또한 인체에 미치는 영향도 큰데, 비뇨기 이상이나 장액의 분비에 이상이 생기거나(Franco 등, 1989), benzne과 isoprene은 매우 낮은 농도에 노출되어도 암을 유발하는 것으로 알려져 있다(Fishbein, 1985).

이러한 VOCs 물질의 발생에 관여하는 물리적인 인자로는 물질의 휘발성, 증기압, 용해도, 수온, 기온, 습도 등을 들 수 있으며, 이들은 상호 상관관계를 가지고 있다(Mackay 등, 1995).

Table 1. Example of VOCs products in food waste (환경부, 2001)

acetaldehyde	i-valeraldehyde
trimethylamine	M.E.K(2-butanone)
methyl mercaptane	2-butanol
dimethyl sulfide(DMS)	methyl allyl sulfide
methyl acetate	methyl cyclohexane
acrylonitrile	chloroform
acetic acid	benzene
n-propanol	toluene
2-methyl furan	hexanal
ethyl acetate	ethyl benzene
ethanol	m,p-xylene
2-methyl butane	styrene
i-buthyl aldehyde	o-xylene
trichloroethylene	n-nonane
dimethyl disulfide	crotonaldehyde
n-buthanol	benzaldenhyde

Table 2. Physicochemical characteristics of VOCs (Yoon and Park, 2000)

Chemicals	Molecular Formula	Molecular weight	Boiling point(°C)	Solubility
Isoprene	C ₅ H ₈	68.10	34	none
Benzene	C ₆ H ₆	78.10	80	1.79 g/L
Toluene	C ₇ H ₈	92.10	110	0.52 g/L
Styrene	C ₈ H ₈	104.10	145	310 mg/L
m-, OXylene	C ₈ H ₁₀	106.18	137~144	0.16~0.18 g/L
Chloroform	CHCl ₃	119.38	62	g/100 ml
TCE (Trichloroethylene)	C ₂ HCl ₃	131.40	87	g/100 ml
DMS (Dimethyl sulfide)	C ₂ H ₆ S	62.10	37	0.6 g/100 ml

Table 3. Effect of health (Yoon and Park, 2000)

Chemicals	Health effect, Damage/Symptoms	Uses
Isoprene	nervous system disorder, liver, cancer/nausea, vomiting	not available
Benzene	lung · liver · central nervous system, immune system depression, disorders, cancer/dizziness, nausea, headache	plastics, rubber, gasoline, solvent, painting, dry cleaning, polyester
Toluene	mutation, central nervous system disorders/headache, dizziness, memory loss, tiredness, hearing loss	paint, paint thinners, lacquers, adhesives, coating, inks, dyes, leather tanning processes
Styrene	central nervous and respiratory systems/headaches, vomiting, nausea, tiredness	rubber, fiberglass, pipes, automobile parts, carpet backing, ion exchange resins
m-, OXylene	adverse effect on the liver, lungs, kidney, nervous system/dizziness, confusion, headache	printing, rubber, leather industries, cleaning agent, plastic industries, varnishes
Chloroform	central nervous system, liver, kidneys, lung, jaundice/tiredness, dizziness, headache, vomiting	extraction solvent(fats, oils, greases), pesticides, dyes, dry cleaning removers, and solvents
TCE (Trichloroethylene)	central nervous system, liver, kidney/dizziness, headaches, weakness, confusion, vertigo	degreaser of metal parts, extraction solvent(fats, oils, greases), refrigerant, painter removers
DMS (Dimethyl sulfide)	central nervous system/unconsciousness, headache, vomiting	not available

2.2 휘발성 유기화합물(VOCs)의 규제

최근에는 유해성 화합물과 유기화합물에 대한 인간과 자연생태계에 미치는 영향에 대한 연구가 활발히 이루어져 이에 대한 규제를 실시 또는 실시 예정에 있으며 유럽의 경우 VOCs가 원인이 되어 산성우가 국경을 넘어 인접국가의 삼림에도 피해를 준다는 사실이 밝혀져 이에 대한 규제를 강화하고 있다(Izumo, 1998).

미국의 경우도 자동차에서 배출되는 VOCs는 도심지의 광화학 스모그현상의 원인이 되고 있어서 자동차의 배기가스나 휘발유의 대기확산을 방지하는 시설을 의무화하도록 할 예정에 있으며 일부 주에서는 이미 실시하고 있는 상황이다. 일본의 경우도 120가지 환경에 나쁜 영향을 미치는 물질에 대해 연구를 하고 있으며 이들 중 앞서 일본의 유해대기오염물질에서 나열한 우선 취급물질에 대해서는 규제하고 있으며 특히 일반대기 중에서 저농도에서도 장기적인 폭로에 의해 독성을 나타내는 벤젠, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌 등은 일반대기 중 농도를 정하여 삭감계획을 세우고 있다. 우리나라의 경우 VOCs를 대량으로 사용되는 업종으로 석유정제시설, 석유화학제품, 저유소, 유기용제 취급시설, 자동차 제조업 등을 대상으로 하였으나 최근에는 자동차정비업소, 주유소, 세탁소, 폐기물 보관소 등 그 규제 대상시설을 늘려나가고 있고 최근 VOCs에 대한 규제법을 마련하여 여천, 울산지역의 공업단지에 있는 사업장에 대해서는 VOCs의 대기 중 대량방출을 막기 위한 시설설치를 의무화하도록 하고 있다(환경부 대기관리과, 2001).

2.3 휘발성 유기화합물(VOCs)의 제거방법

VOCs의 오염을 경감시키기 위한 물리·화학적인 방법으로는 흡착, 소각, 오존 처리, 활성탄 처리, 연소 등 여러 가지가 있는데, 2차 오염을 유발하며 처리 비용이 고가로 경제성이 없기 때문에 대체기술의 개발이 요구된다(Yoon 등, 2002). 이러한 대체기술의 하나인 생물학적 처리방법은 경제적이고 능률적이며 오염물질이 또 다른 단계로 가는 것이 아니라 산화물로 전화되며, 또한저렴하고 안정적으로 운전될 수 있다는 장점이 있다(Kim 등, 1994; Ottengrat 등, 1983).

2.3.1 물리·화학적 제거 방법

물리·화학적 제거 방법은 Table 4과 같이 구분되어질 수 있다.

Table 4. Physicochemical methods for VOCs removal

수세법		
물리적 처리방식	활성탄 흡착법	
	공기 희석법	
화학적 처리방식	산화법	오존산화법, 염소산화법
	약액세정법	산·알카리 세정법
	이온교환수지교환법	
	연소법	직접연소법, 접촉연소법
	중화제법	
	은폐법(Masking)	

가. 흡착법

흡착법은 악취물질을 활성탄, 이온교환수지 등에 흡착시켜 제거하는 방법으로

유량이 비교적 크고 저농도인 악취가스 처리에 이용되고 있다. 흡착제는 종류에 따라 산성계, 염기성계, 중성계로 구분될 수 있으며 흡착제의 조합에 의해 다양한 악취가스에 적용이 가능하고, 탈취효과가 높기 때문에 1차 처리된 잔존취기의 제거방법으로서도 많이 적용되고 있다(박, 1993). 그러나 흡착제는 일정량 이상의 악취성분을 흡착하면 포화되며 탈취효율을 유지하기 위하여 적정시기에 교환하여야 하기 때문에 운영비가 많이 들고 매연이나 분진을 함유한 가스에 대하여서는 전처리가 필요한 단점이 있다.

나. 수세법

수세법의 기본적인 원리는 악취성분을 물에 용해시키는데 있는데, 여타 다른 제거 방법보다는 장치가 비교적 간단하여 장치설비에 적은 비용이 드는 장점이 있다.

일반적으로 물에 녹기쉬운 악취가스에 적용되며, 타법과의 병용이 많고 전처리로서 많이 사용되고 있다. 그러나 고효율은 크게 기대할 수 없고 대량의 물이 필요하여 배수처리를 필요로 하는 불편함이 있다(박, 1993).

다. 오존 산화법

탄화 수소계이외의 단순 악취 물질을 대상으로 하며 기타 방법과 병용함으로써 고성능을 발휘하는데 타설비의 후처리 설비로 쓰인다. 운전 관리비가 저렴하고 대용량의 가스제거에 고성능을 발휘하지만 오존 단독으로는 적용 범위가 적고 성능이 불충분한 점이 있다.

다. 약액세정법

약액세정법은 악취물질을 약품과 반응시켜서 중화반응에 의한 고정 및 산화분해에 의해 제거하는 방법으로 장치가 비교적 간단하며 대개의 물질에 적용할 수 있다는 장점이 있으나, 일반적으로 장치의 부식이 심하며, 배수의 2차 처리가 필요하다. 또한 유입악취가스가 다양한 경우 다른 처리방법과 조합처리해야 한다는 단점이 있다.

라. 연소법

산소를 공급하여 연료를 태움으로써 버너에 화염을 발생시켜 650~800℃ 범위의 비교적 고온에서 악취물질을 연소시켜 제거하는 방법으로 직접 연소법, 촉매 연소법등과 방법이 있다(Ha and choi, 2000).

직접 연소법은 모든 가연성 악취를 대상으로 최종적으로 CO₂와 H₂O로 분해하는데, 거의 모든 분야에 적용되고 제거능력이 우수한 장점이 있는 반면 운전 관리에 소홀하면 NO_x를 발생시키고 유지비가 많이 드는 단점이 있다. 촉매 연소법은 촉매 피독물을 함유하지 않은 가연성의 악취를 대상으로 하는데 처리되어진 가스는 고온이기 때문에 대기 확산성이 큰 특징이 있으며 2차 공해가 발생하지 않는 장점이 있다. 그러나 촉매가 고가이며 촉매 성능이 시간의 경과에 따라 성능이 저하되는 단점도 있다.

마. 은폐법(Masking)

은폐법은 악취물질에 대해 마스킹 등의 작용을 하는 물질(소·탈취제)을 혼합함으로써 악취에 대한 감응을 없애는 방법으로 근본적인 탈취법은 아니다(Lauren, 1973). 특수한 사용이나 다른 방법이 적용되지 않을 경우에 주로 사용되는데 간단하게 설치할 수 있고 비용이 저렴한 반면 사용범위가 한정적이고 완전 무취화가 어려운 단점이 있다.

2.3.2 생물학적 제거 방법

생물학적 제거 방법은 Table 5와 같이 구분되어질 수 있다.

Table 5. Biological methods for VOCs removal

기체-액체 접촉법	포기조법
	Scrubber
기체-고체 접촉법	도양탈취법
	충전탑법
	미생물 고정화법

일반적으로 미생물을 직접 이용하여 생화학반응에서 탈취성분을 무취화하는 방법으로 비교적 저농도이며 처리가스량이 많은 경우에 적용되고 있으며, 하수처리 시설, 쓰레기처리시설, 동물처리장, 닭분 건조로, 축산관계 등에서 흔히 볼 수 있다(환경부, 1999).

포기조 탈취법은 포기조에 악취가스를 송기하여 물 속에 용해시킨 후 포기조 내의 활성슬러지 미생물에 의해 분해시키는 방법이다(이, 1998). 이 방식은 저·중농도 악취를 처리하거나 또는 처리량을 경감시키기 위해 많이 사용되는데 기존의 포기조를 이용하기 때문에 송풍기와 배관의 설치비가 적게 든다는 장점이 있다.

그러나 장기간 운전시에는 pH가 떨어져 산성화되기 때문에 새로운 슬러지를 첨가해야 하고, 활성슬러지가 잔존하기 때문에 단독으로는 사용될 수 없고 활성탄 등 후속처리가 필요하며 압력손실이 크다는 단점이 있다.

포기조탈취와 유사한 방법으로 활성슬러지 scrubber법이 있는데, 이 방법은 포기조탈취의 단점을 보완한 것으로서 반응탑에서 살수되는 활성슬러지와 악취물질을 접촉시키는 방식이다. 그러나 이 방법 역시 기-액접촉시간이 짧기 때문에 난용성 악취물질의 제거율이 낮으며, 악취성분의 변동에 대한 대응력이 늦다는 단점이 있다(박, 1993).

토양중에 악취를 송기하면 냄새가 없어지는 사실은 오래 전부터 알려져 왔으며, Pomeroy (1957)이 황화수소를 제거하기 위한 토양탈취법에 관한 특허를 신청한 것이 생물학적 탈취기술의 시초이다. 이 방법은 악취성분이 토양층을 통과하는 도중에 수분에 용해되거나 토양 표면에 흡착된 악취를 토양 미생물이 분해하는 것인데, 크게 가스확산층과 악취 분해 토양층으로분리된다. 단립구조의 토양이 통기성과 보수성에서 우수하며, 제오라이트와 페라이트 등을 혼합한 개량 토양도 이용된다. 토양탈취법은 유지비와 운전비가 다른 방법에 비하여 적게든다는 장점이 있다. 그러나 한냉지의 동결 방지 대책이 필요하며, 넓은 토지 면적을 요구하며, 강우시 토양의 미세입자구조의 막힘 현상에 의해 편류현상이 일어나기 쉬운 단점이 있다(Zhang, 1991).

담체충전형 생물탈취기술(biofilter)은 가스형태의 유기물질을 흡착·흡수하고 이를 생물학적으로 분해하는 과정을 이용하는 시스템으로 이를 수행하는 미생물을 함유하는 담체로는 피트 등 자연에 존재하는 물질과 인공적으로 제조한 물질 등이 있다(Kim and Park, 2000; Park 등, 1999).

1960년대에 유럽과 미국에서 사용된 바이오필터 기술은 유공관 위에 토양을 덮은 뒤 유공관으로 배가스를 주입시키는 시스템이었으며, 1970년대에 들어 공기오염에 대한 규제가 강화되자 공기분배에 연구의 초점을 맞추어 새로운 filter media 개발이 진행되었으며, 이때 사용된 재질은 bark, peat, wood chip 등이었다.

1980년대 이후에는 컴퓨터로 제어되는 밀폐형 바이오필터가 개발되었다. 또한 media개발의 진전이 있어 활성탄, 세라믹, carbon을 코팅한 polystyren과 같은 무기재질 biofilter media가 개발되었다(Webster 등, 1997).

특히 생물학적 제거 기술은 수백 ppmC의 저농도 배가스를 처리하는 데에 있어 효과적이며, 연료 및 화학약품 추가 등이 필요 없어 비용이 저렴하고 2차 오염물질이 발생되지 않아 환경적으로 건전한 처리방법으로 인정받고 있다. 그러나 초기 비용이 높고 분해효율이 화합물에 따라 달라지며, 유지관리에 세심한 주의가 필요하다는 단점도 있다. 적용범위로는 폐수처리장, 퇴비화시설, 음식물 가공공장 등에서 발생하는 악취를 비롯하여 매립지가스 및 토양증기추출시 발생하는 휘발성 배가스의 처리 등이 있다(Namkoong 등, 2000; 유, 1998).

2.4 담체충진형 생물제거 방법

담체 충진형 생물제거 방법은 악취, VOC 및 대기 오염물질을 제거하는 생물학적 대기오염제어(Air pollution control, APC)기술로써 자본비와 운전비가 적게 들고, 신뢰성이 있는 방법이며 에너지의 소모가 적고 이차적인 처리나 폐기와 같은 부수적인 문제점을 발생하지 않는 장점이 있다. 또한, 공정이 복잡하지 않으며, 물리·화학적인 산화가 아닌 미생물의 산화반응을 이용한다(Wani 등, 1997).

2.4.1 생물학적 제거의 원리

생물탈취는 compost, peat, 세라믹 등과 같은 다공성의 매질표면에 형성된 생물막내의 미생물을 포함하는 생물학적 처리 시스템이다. 오염원에서 방출되는 배기가스가 바이오필터를 통과하게 되면, 흡수/흡착과 생물학적 산화의 두 가지 기본 제거기작이 동시에 일어나게 된다. 즉 기상 오염물질은 필터층 표면에 형성된 액상에 흡수 또는 흡착되며 충분한 체류시간을 거치면서 필터층에 부착성장하고 있는 미생물에 의해 산화 분해된다(Ha and Choi, 2000).

기본 원리는 Fig. 1에 나타낸바와 같이 생물막 공정과 유사하며 기본적으로 3단계 과정을 포함한다.

첫째, 가스상의 화학물질이 공극에서 기체흐름과 담체 표면의 생물막 사이의 계면을 통과하여 생물막 표면에 형성된 수층에 용해되고

둘째, 화학물질은 생물막을 통해 순응된 미생물에게로 확산되며

셋째, 미생물들이 그 오염물질을 기질로 산화하여 에너지를 얻거나 효소반응으로 상호대사된다.

효과적으로 설계되고 운전되는 바이오필터는 목적 폐가스 화학물질을 CO₂, H₂O, 무기염 그리고 세포와 같은 최종생성물로 전환한다(Warren and Raymond, 1997).

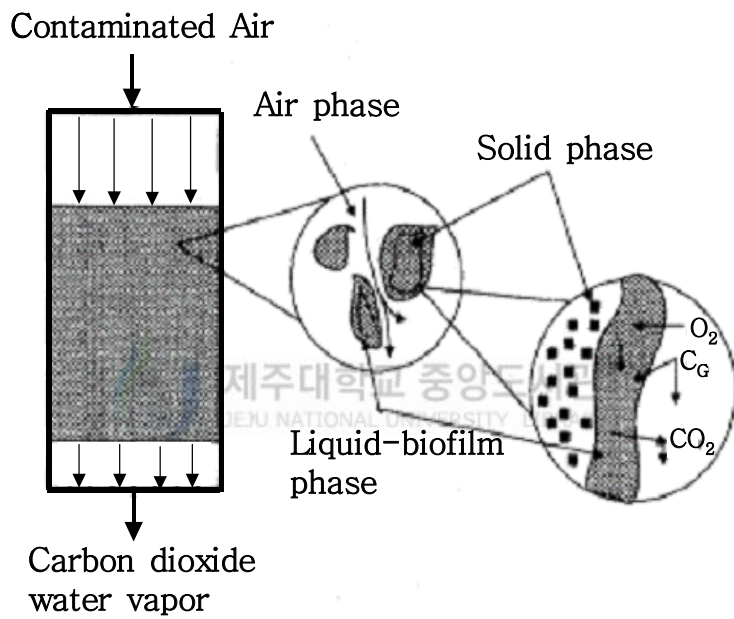


Fig. 1. Internal mechanisms of a biofilter (Webster and Devinny, 1998).

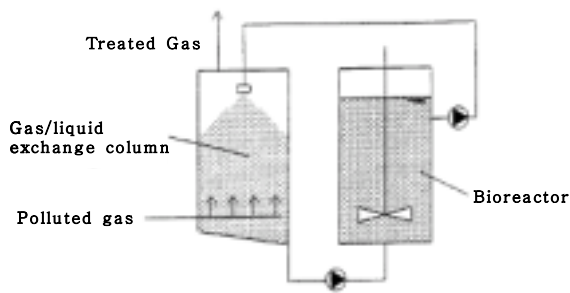
2.4.2 장치의 구성

생물학적처리장치는 크게 bioscrubbers, trickling biofilter, 그리고 biofilter 세가지가 있다(McNevin and Barford, 2000). Fig 2는 일반적인 bioscrubber, trickling biofilter, biofilter의 모식도를 나타내 것이다. 이들 생물학적처리기술의 원리는 크게 다르지 않아, 기본적으로 흡수/흡착 그리고 생물학적 산화의 과정을 거친다.

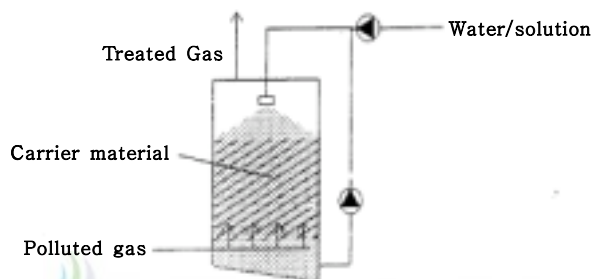
Bioscrubbers는 2단계의 처리과정을 거치는데, 먼저 액상으로 유입되어지는 오염물질이 흡수되어서 액상반응기에서 생물학적으로 처리되어지게 된다. 이렇게 생물학적으로 처리되어진 폐수는 반응기에서 다시 흡수 칼럼으로 재 순화하는 과정을 거치게 된다. Bioscrubber는 반응조건 조절이 쉽고, 반응부산물의 축적을 막을 수 있는 장점을 가지고 있는 반면, 시설 투자비 및 운전·유지비용이 높은 문제점이 있다(Kennes and Thalasso, 1998).

Trickling biofilter에서의 악취 제거는 액상으로 존재하는 상태에서 생물막이 형성되어있는 담체층에 악취물질이 생물학적으로 통과하는 과정을 거치게 되는데, 이렇게 담체층을 통과하는 악취물질은 유동상층에 존재하는 미생물들에게 영양물질을 공급하는 작용을 하게 된다. Trickling biofilter에 사용되어지는 담체로는 세라믹, 활성탄, 복합담체들이 사용되어진다(Kennes and Thalasso, 1998). 성장속도가 낮은 미생물의 유지에는 좋은 장점을 가지고 있지만, 운전비용이 많이 들고 과도한 슬러지 제거가 필요한 단점을 가지고 있다.

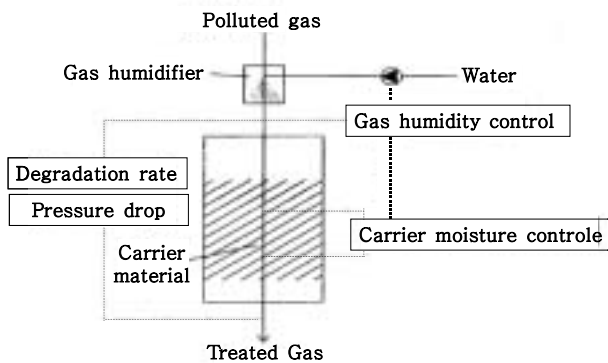
Biofilter는 크게 humidifier와 biofilter본체, 살수장치등으로 구성되고 경우에 따라 nutrient tank와 부속 pump를 필요로한다. biofilter는 그 구성에 있어서 약 0.5~1.5 m 두께의 충전층을 가지며, 이러한 충전층은 충분한 통기성을 가질 수 있게 공극이 적어도 20%이상에 이르러야만 한다. 충전층 상부에는 세정수나 영양물질과 같은 액상 공급을 위한 스프레이를 설치한다. 바이오필터는 개방형과 밀폐형으로 구분할 수 있으며, 설치형태에 따라 고정형, 다단형과 컨테이너형 등의 다양한 응용형태가 알려져 있다. 또한 공기유입방식에 따라 상향류(up-flow, countercurrent)와 하향류(down-flow, cocurrent)로 구분할 수 있다(환경부, 2000; 이 and 박, 1999).



(a) Bioscrubber



(b) Trickling biofilter



(c) Biofilter

Fig. 2. Principal features of (a) bioscrubber, (b) trickling biofilter, and (c) biofilter design (Kennes and Thalasso, 1998).

2.4.3 Biofilter의 설계인자

가. 공탑접촉시간

공탑접촉시간(EBCT, empty bed contact time)은 biofilter 충전층에서의 가스체류시간을 의미하는데, 아래의 식과 같이 충전층 부피에 대한 유량의 함수로써 정의한다. EBCT는 서로 다른 biofilter 혹은 다른 부하조건으로 운전되는 동일 바이오필터의 가스체류시간을 비교하는데 이용된다.

$$EBCT = V / Q$$

V : 충전층 부피(filter-bed volume)
Q : 유량(flow-rate)

EBCT는 오염된 가스의 실제처리시간을 과대 평가하여 나타낼 수 있으나 계산의 용이성으로 통상적으로 사용되는 파라미터이다(Webster and Deviny, 1998).

나. 부하율

부하율(loading rate)은 공정에 유입되는 오염물질의 양을 정의하는 것이다. 표면부하는 biofilter에 대한 부피부하율인데, $m^3/m^2/h$ 로 표시하는 경우가 많기 때문에 면속도라고도 한다. 표면부하가 크다는 것은 그만큼 짧은 EBCT와 빠른 유속을 의미한다. 표면부하가 높을 경우 biofilter는 유입가스 조건이 부적합하여 건조와 열손실이 발생하게 되므로 온도와 습도를 적당하게 조절하는 것이 필요하다.

질량부하는 단위시간, 단위체적에 대한 오염물질의 부하량($g/m^2 \cdot h$)이다. 동일한 질량부하라도 농도와 유량의 조합에 따라 상이한 양상을 보일 수 있다. 질량부하가 클수록 제거율은 좋아지지만 처리농도도 같이 증가하며 이에 따라서 원하는 처리농도를 기준으로 질량부하량을 설정한다(Ha and Choi, 2000; Namkoong 등, 2000).

다. 처리효율과 제거용량

처리효율(RE, removal efficiency)은 biofilter의 성공 여부를 판단하는데 가장 많

이 이용하는 파라미터이고 바이오필터에 의해 제거되는 오염물질비율이며 %로 나타낸다 제거용량(EC, elimination capacity)은 바이오필터의 처리능력을 설명하는 값으로 VOCs의 제거량에 대한 담체의 단위면적, 시간의 단위로 나타낸다 (Webster and Devinny, 1998; Warren and Raymond, 1997).

$$RE = 100 \times (C_i - C_o) / C_i$$

$$EC = (C_i - C_o) \times Q / V$$

C_i : 유입가스농도(inlet concentration)

C_o : 유출가스농도(outlet concentration)

라. 기타 주요 인자

Biofilter의 중요한 오염물 제거기제가 미생물의 활동에 의존하기 때문에 필연적으로 biofilter는 인위적인 수분공급을 필요로한다. 4075 m³/day(2.83m³/min)의 gas를 처리하는데 190 liter/day의 물이 소모되었다는 연구결과가 있고 (Envirogen, 1992) 처리효율이 단위체적의 미생물량과 water content에 비례 한다는 연구결과도 있다(Scot, 1996). 그런 의미에서 biofilter운전에 있어서 가장 중요한 단일 운전변수가 있다면 그것은 수분조절이라고 할수 있다(Marsh, 1992). 이것에 따라 여재의 수분과 관련하여 발생할 수 있는 문제점은 두가지 경우 즉 과잉수분과 수분부족의 문제점들이 있다.

과잉수분의 경우, 압력손실이 증가하고 낮은 실제 EBCT로 인하여 처리성능이 저하되며 산소전달이 저하되는 문제점이 나타나게 된다. 또한 부분적으로 혐기영역이 형성되어 제거성능을 저하시키고 냄새를 유발하게 된다.

수분부족의 경우에는 미생물 활성의 저해와 미생물 이탈을 유발하고 충전물질이 건조해질 경우에 갈라지는 곳이 발생하여 이곳으로 오염가스가 그대로 통과하는 단회로현상이 일어난다. 이와같이 biofilter의 효율을 극대화하기 위해서는 적절한 수분을 공급하여야 할 필요가 있다. 적절한 수분의 공급을 위해서는 충전탑에서 가스흐름과 반대방향으로 물을 살수하거나 분무기나 분사노즐, 유입관에 있는 venturi를 이용하여 수분을 공급하기도 하고 또한 반응기내에 spray

system을 설치하여 직접 여재표면에 수분을 공급하기도 한다(Ha and Choi, 2000).

담체와 악취물질은 생물의 영양원이 될 수 있으므로 간혹 덜 안정화된 담체를 사용하기도 하며, 과도한 영양소는 악취부하의 증대와 탈취효율의 저하를 초래할 수 있다. Compost와 같은 유기담체는 항상 이용 가능한 형태의 영양소가 충분히 공급된다. 영양소의 공급은 제거물질에 따라 달라질 수 있으며, 특정 물질의 제거에 있어서 특정한 영양소를 요구하는 경우도 있다. 예를 들며, compost 바이오필터에서 핵산 제거 연구 결과 농축된 질산나트륨 용액의 첨가는 50에서 90%까지 그 제거 효율이 증가된다(유, 1998; Warren and Raymond, 1997).

온도는 미생물의 활성도에 영향을 주고 biofilter로부터 수분의 증발에 중요한 요인이 되기도 한다. 일반적으로 compost를 담체로 사용하는 바이오필터에서는 주요 미생물군이 친온성(mesophilic) 미생물군이기 때문에 최적의 운전온도는 25~35℃가 적당하며, 대부분의 박테리아는 중온성이므로 중온대를 유지하여야 하며, 악취분해 미생물은 미생물 종에 따라 다소 차이는 있으나 15~35℃ 범위에서 가장 활성이 좋다(Ottengraf 등, 1992).

상업화된 biofilter 운전경험을 토대로 한 연구결과에 의하면 운전가능한 운전범위는 10~40℃라고 권장하고 있으며, 40℃부근에서 미생물활동이 정점에 이르러 EBCT를 줄일 수 있다고 보고하고 있다(Scot, 1996). 그러나 낮은 온도는 미생물의 활성을 떨어뜨리고 45℃이상의 높은 온도는 미생물의 종의 다양성을 감소시키므로 고온의 폐공기는 유입하지 않는 것이 좋다(이 and 백, 1999; 유, 1998).

각각의 미생물들은 고유의 최적 pH를 가지고 있어 일정 범위의 pH 조건에서 활성이 좋으며 이 범위를 벗어나는 경우에는 활성이 떨어지거나 성장하지 못한다. 급격한 pH의 변화는 대부분의 미생물에 손상을 주거나 활성을 낮추므로 충진 담체에 완충작용을 위한 물질을 혼합하여 사용하기도 한다(박 등, 2001).

황 산화미생물을 제외한 대부분의 미생물은 산성조건에서 성장하지 못하는데 pH가 7~4까지 떨어짐에 따라 미생물활성도 같이 감소하는 것으로 보고되고 있고(Ottengrat 등, 1984), pH가 6.3~8사이에서는 큰 차이가 없었지만 5.3이하로는 뚜렷한 처리능 감소를 보고한 경우도 있다(Ebinger 등, 1987). 대부분의 호기성 미생물 공정에 대한 바이오필터 운전의 최적 pH는 7~8범위이며, 담체의 교체, 조

개껍질, 석회, 석회석, 완충용액, 알카리 등의 첨가, 생물탈취상 이전에 습식세정 등의 방법으로 산성 화합물의 제거와 같은 방법으로 산성화를 방지할 수 있다 (유, 1998; Warrin and Raymond, 1997).

압력손실은 바이오필터를 산업현장에 응용할 때 간과할 수 없는 변수로서, 낮은 압력손실은 동력비를 감소시킴으로써 유지비를 절약할 수 있다. 바이오필터에서 발생하는 압력강하는 수분함량, biomass 량, 그리고 compaction이 증가함에 따라 증가하게 된다(Hong 등, 2001). 압력손실을 줄이고 바이오필터 수명을 연장하기 위해서는 세라믹, 플라스틱, 활성탄 또는 나무조각 등과 같이 분해가 어렵거나 느리게 일어나는 물질들을 퇴비 등의 유기물과 섞어 충전재료로 사용한다. 이와 같은 바이오필터는 압력손실을 줄여주고 수명을 연장할 수 있는 이점이 있으나 비용이 증가하는 단점이 있다(Namkoong 등, 2000).



III. 재료 및 방법

3.1. 실험장치 및 재료

실험장치는 biofilter, 실린지 펌프, 혼합기(mixing chamber) 및 nutrient pump 등으로 구성되어 있으며, 기화된 혼합가스는 혼합기에서 일정량의 공기와 혼합되어 biofilter 내로 유입되도록 하였다. 장치의 모식도는 Fig. 3에 나타내었다.

반응기는 미생물과 담체를 충전하여 악취성분을 생물학적인 분해과정을 통해 제거하는 부분으로 화산석 충전 biofilter는 내경 5 cm, 높이 75 cm의 원형아크릴 판을 이용하였으며, 여기에 제주도 스킨리아을 일정 크기로 선별하여 1 L의 부피로 충전하였다. 각 반응기는 기본적으로 상부로 유입되어 하부로 유출되는 하향식을 채택하였으며, 상부 유입부에는 영양물질과 세척수 공급을 위한 분무기가 설치되어 있고 하부에는 드레인수의 저장 및 배출이 가능한 구조로 되어 있다.

혼합기는 air pump에서 공급되는 공기와 오염물질을 일정 유량비로 혼합함으로써 운전에 필요한 농도의 오염물질을 반응기로 유입시키고, 각 조의 반응기로 유입되는 혼합가스의 유량은 보정된 유량계를 사용하여 조절하였다.

본 실험에서 사용한 미생물은 제주도 동부하수처리장에서 반송슬러지를 채취하여 담체에 접종시켰다. 미생물의 접종은 순환펌프를 이용하여 일정시간 동안 담체에 순환시키면서 접종을 하였다.

본 연구에서 미생물의 영양물질로는 KH_2PO_4 (2.5 g/L), K_2HPO_4 (2.5 g/L), NH_4Cl (2.5 g/L), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (6.8 g/L), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 g/L), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.3 g/L), KNO_3 (1.5 g/L)을 혼합하여 사용하였다. 연구를 수행하는 동안 영양물질은 nutrient pump를 이용하여 5 cc/min 정도로 계속해서 영양물질을 공급함으로써 미생물에게 영양물질을 제공함은 물론 수분조절까지 가능하게 하였다.

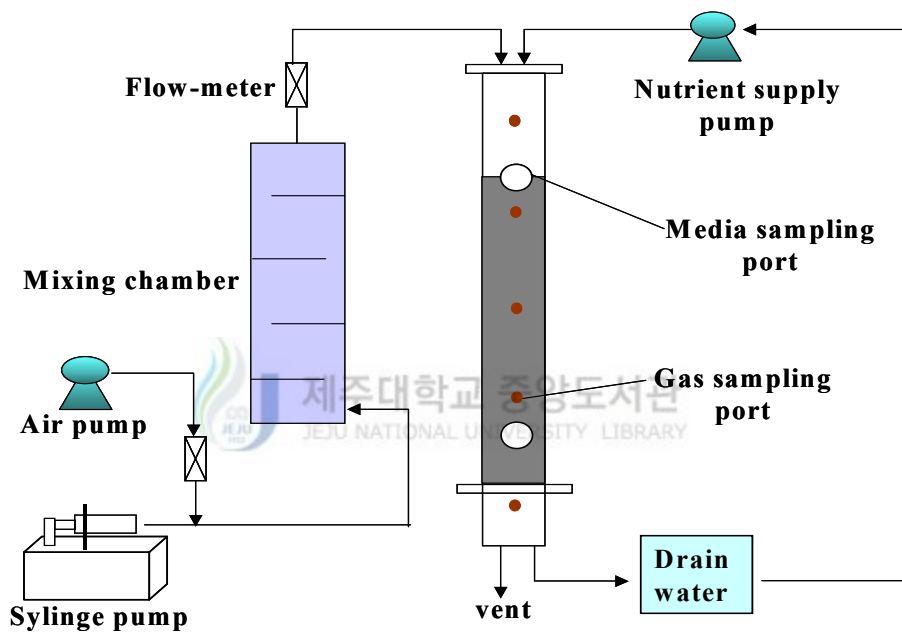


Fig. 3. Schematic diagram of biofilter system in this study.

3.2 시료의 분석

본 연구에서 오염물질로 사용한 물질은 2-butanol과 ethyl acetate로 순도 99% 이상의 물질을 사용하였다. 실린지 펌프(Ken-a mechatronics, KMSP-15MP)에서 수 μ l씩 일정한 양을 밀어주면서 air pump에서 나오는 공기로 기화시키고 그 유량을 조절하여 혼합기에서 일정농도로 혼합되도록 하였다.

가스 시료의 채취는 gas sampling port에서 먼저 gas bag으로 채취한 후 곧 gas-tight syringe를 이용하여 불꽃 이온화 검출기(FID, Flame Ionization Detector)가 장착된 gas chromatography(HP 5890 series II, U.S.A)를 사용하여 가스시료의 농도를 분석하였다.

그리고 압력손실은 마노미터(Dwyer Instrument, MM. 400)을 이용하여 측정하였으며 biofilter의 운전은 28~32℃ 항온조건에서 행하였다. 반응기로부터 배출되어 나오는 드레인수중의 pH는 pH meter(Orion, 420A)을 이용하여 측정하였다. Table 6에는 2-butanol과 ethyl acetate의 gas chromatography 분석 조건을 나타낸 것으로, column은 내경이 0.32 mm이고 길이가 30 m인 capillary column(HP-5)을 사용하였으며, carrier gas는 순도가 99.999%인 질소 gas를 사용하였다. 이때 injection 온도는 70℃, oven 온도는 150℃, detector 온도는 250℃ 이었다.

Table 6. Analytical condition of gas-chromatography

Item	Analytical condition
Detector	Flame Ionization Detector(FID)
Column	HP-5 Column(L : 30 m, I.D : 0.32 mm)
Injection temperature	70℃
Oven temperature	150℃
Detector temperature	250℃
Carrier gas flow-rate	Nitrogen, 40 ml/min

IV. 결과 및 고찰

4.1 Biofilter 담체와 미생물 특성

4.1.1 담체(scoria) 특성

제주에는 368 개에 달하는 기생화산이 존재하고 있고, 이들 기생화산은 생성환경, 분출물의 종류, 형성후의 용기, 차별침식, 용암류의 관입 및 화산 폭발시의 가스 함량의 여하 등에 따라 그 형태와 조성에서 각각의 특징을 보인다. 제주도 화산쇄의 일종인 스킨리아는 화산이 폭발하였을 때 분출된 여러 물질 가운데서 다공질의 화산쇄, 화산사, 기타 화산회 등이 융합하여 이루어진 화산성토로 알려져 있으며, 특히 제주도 기생화산 전역에 걸쳐 산출되고 있다(윤, 1991).

가. 스킨리아의 광물 조성

Table 7은 제주 스킨리아의 광물 조성을 나타낸 것으로, 지역 또는 색깔에 따라 다소 조성이 다르지만 사장석(plagioclase), 감람석(olivine), 휘석(pyroxene), 자철석(hematite), 유리질 등이 주성분인 것으로 알려져 있다(조, 1999; Lee and Suh, 1996; 윤, 1991). Fig. 4에 나타낸 스킨리아의 X-선 회절 피이크를 보면 스킨리아의 주요광물은 사장석(plagioclase, Pl), 휘석(pyroxene, Py), 자철석(hematite, H)으로 이루어져 있음을 보여 준다. 그 중 사장석은 Ca이 많은 anorthite, 휘석(pyroxene)은 diopside가 주종을 이루며, anorthite는 조암광물로서 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 조성을 가지며 보통 albite결정이 10~0%, anorthite 결정이 90~100% 함유된 광물이다. 휘석은 인접한 4면체끼리 2개의 산소원자를 공유하는 규소 4면체의 단일 사슬로 된 결정구조를 갖고 있는데 제주 스킨리아는 투휘석(diopside)으로서 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 의 조성을 갖으며, 감람석은 금속을 함유하는 8면체 사슬이 독립된 SiO_4 4면체들을 연결하고 있는 사방정계결정구조를 가지며 보통 마그네슘 감람석(Mg_2SiO_4)과 철 감람석(Fe_2SiO_4)으로 나누어진다.

Table 7. Mineral composition of Jeju scoria (wt%)

Plagioclase	Olivine	Pyroxene	Hematite	Glass
50-65	10-20	5-15	0-5	5-10

나. 스킨리아의 물리화학적 특성

Table 8은 본 실험에 사용된 스킨리아의 화학 조성 결과를 나타낸 것으로, $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 함량이 약 77%로 스킨리아의 주요 구성 물질임을 알 수 있다. 스킨리아는 지역에 따라 조금씩 차이가 있으나 입자가 수 cm 정도의 조립질이 주를 이루며, 기공이 많고 가벼우며 색깔은 적갈색, 황갈색, 흑색 및 암회색을 띤다. 주성분은 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 함량이 75%에 달하며, 유기불순물의 함량이 비교적 적게 나타나는 안정된 화학조성을 갖는다. 색상에 따른 산화물의 조성비를 보면 SiO_2 는 암회색 스킨리아가 높은 함량치를 보이며, Al_2O_3 는 황갈색과 흑색, Fe_2O_3 는 적갈색, CaO 는 흑색, MgO 는 암회색, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 는 암회색과 적갈색, TiO_2 는 적갈색 스킨리아가 각각 높은 함량을 보인다.

스킨리아의 물리적 특성(윤, 1991)을 보면, 내화도는 $1,120 \sim 1,210^\circ\text{C}$ 이고, 흡수율은 $17.7 \sim 32.5\%$ 로 높은 흡수율을 보인다. 마모율은 조직의 치밀, 강약, 균질, 기공의 과다 등 여러 가지 요인에 기인하는 것으로 $47.25 \sim 67.22\%$ 로 일반 자갈이나 모래보다 높다. 단위 용적당 중량은 $0.65 \sim 0.75 \text{ g/cm}^3$ 의 범위고, 스킨리아의 기공 내의 수분함유량에 기인하는 절대 건조 비중은 $1.31 \sim 1.90$ 의 범위를 보이며, 표면 건조 비중 $1.85 \sim 2.45$ 보다 작다.

Table 8. Chemical composition of Jeju scoria (wt %)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	$\text{LOI}^\#$
47.48	16.93	13.00	7.45	4.37	1.63	3.54	2.65	0.16	0.64	1.65

$\text{LOI}^\#$: Loss on ignition

Table 9는 본 실험에서 biofilter의 담체로 사용된 제주 스크리아의 밀도, 공극율, 함수율 등의 물리적 특성을 나타낸 것이며, Fig. 5는 스크리아의 사진이다.

Table 9. Physical characteristic of packing material of biofilter

Items	Values
Apparent density, g/cm ³	2.00
Packing density, g/cm ³	0.80
Void volume ratio	0.50
Water holding capacity, %(w/w)	31.70
Mesh size, mm	12~17

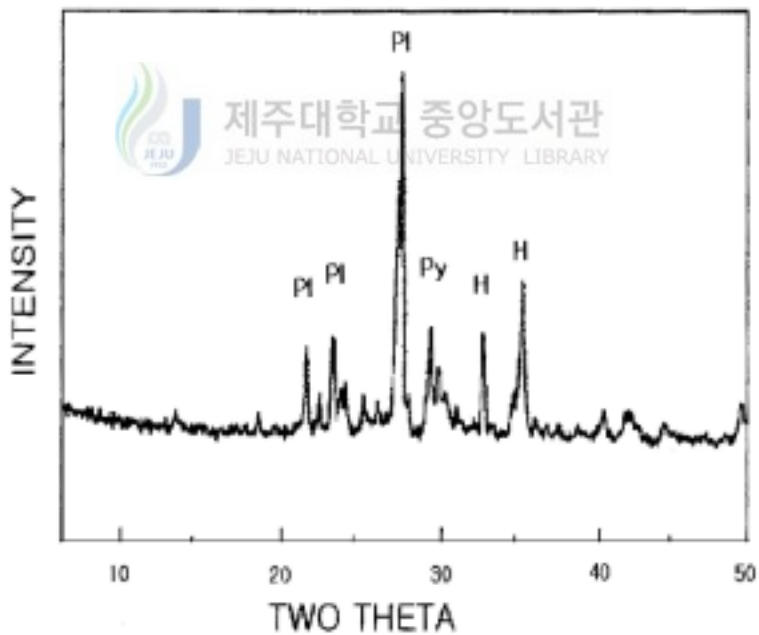


Fig. 4. XRD pattern of Jeju scoria used in this study.

(PI: Plagioclase, Py: Pyroxene; H: Hematite)



Fig. 5. Photograph of scoria used as packing material of biofilter.

4.1.2 미생물



담체에 분포하는 미생물의 종류와 생존 여부는 biofilter의 중요한 인자이다. biofilter 내에 서식하는 미생물들은 토양에서 발견되는 미생물과 유사한데, 박테리아, 효모, 사상균, 조류, 원생동물 이외에도 파리의 유충에 이르기까지 매우 다양하다. 이로써 biofilter는 주변의 환경적 변화에 탄력성 있게 적응할 수 있다(이 and 백, 1999).

Biofilter에 의해 VOC를 제거시에 biofilter 담체에 서식하는 미생물은 대부분이 *Chemoheterotrophs*로 알려져 있으며, 악취를 유발하는 물질이 대부분 무기화합물로 유입되는 경우에는 CO₂를 탄소원으로 사용하는 *Chemoautotrophs*가 우점종으로 알려져 있다(Mueller, 1988).

종래의 biofilter 장치에서는 토양 미생물군, 하수 처리 활성슬러지, 호기성 분뇨 처리 활성슬러지, compost 미생물군과 같은 복합 미생물군을 미생물원으로 이용하였다. 대부분의 biofilter 연구들은 하수처리장에서 얻은 반송슬러지를 사용하는 경우가 많은데, 기본적으로 다양한 미생물을 보유하고 있고 다양한 기질대

사에 잠재적인 가능성을 가지고 있는 특성을 가지고 있기 때문이다(Clark 등, 1992). 또한, 최근에는 악취물질 제거능이 뛰어난 미생물을 순수분리, 대량 배양하여 탈취 미생물로 이용하여 처리효율을 극대화하려는 방법들이 연구되고 있기도 하다.

본 실험에서 사용한 미생물은 제주도 동부하수처리장에서 반송슬러지를 채취하여 biofilter의 담체에 접종하였다. 슬러지에 존재하는 미생물을 확인한 결과 *Vorticella*, *Epistylis* 및 *Opercularia* 등과 같은 원생동물이 우점종으로 존재하는 것이 확인되었으며, *Rotaria*와 같은 윤충류 뿐만 아니라 *Diplogaster*와 *Rhabdolaimus* 등과 같은 선충류들이 존재하는 것이 확인되었다.

Fig. 6은 스킨리아 담체의 SEM 사진으로써 Fig. 6(a)는 스킨리아 담체에 미생물이 부착하기전의 담체 표면 사진이며, Fig. 6(b)는 스킨리아 담체의 미생물이 스킨리아에 부착되어 있는 사진이다. Table 10에서 보여지는 바와 같이 미생물의 종류에 따라 처리하는 가스의 종류들이 다른데 본 연구에서의 처리대상 가스인 ethyl acetate와 2-butanol에 대해서는 *Pseudomonas fluorescens*, *Rhodococcus* sp, *Corynebacterium rubrum*, *Micrococcus luteus*, *Arthrobacter* sp.와 같은 박테리아 종류들이 우점종으로 존재하여 ethyl acetate와 2-butanol을 산화/분해하여 CO₂, H₂O, 무기염 그리고 세포와 같은 최종생성물로 전환시키는 것으로 추정된다.

Table 10. Different contaminants treated in bioreactors and corresponding inocula used in each case (Kennes and Thalasso, 1998)

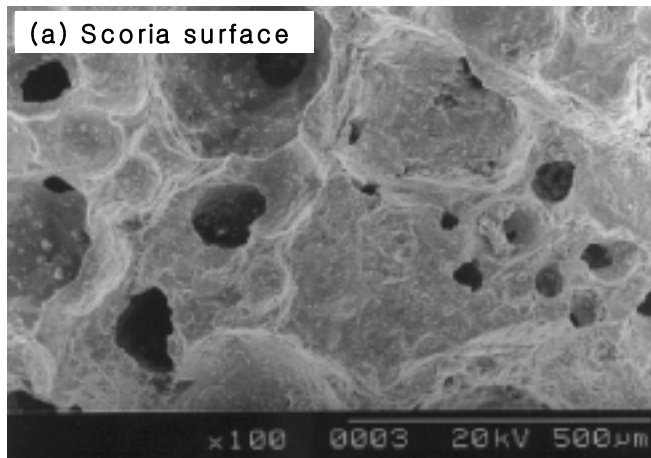
Compound	Inoculum
Acetone	Adapted wastewater sludge ^a
Acetone	Rhodococcus sp., Corynebacterium rubrum ^b
Benzene	Sludge from wastewater treatment plant + Pseudomonas putida ^a
Butanol	Pseudomonas fluorescens, Rhodococcus sp., Corynebacterium rubrum, Micrococcus luteus, Arthrobacter sp. ^b
Butanol	Mixed culture
Ethanol	Adapted wastewater sludge ^a
Ethylacetate	Pseudomonas fluorescens-Rhodococcus sp., Corynebacterium rubrum, Micrococcus luteus, Arthrobacter sp. ^b
Hexane	Adapted sludge from wastewater treatment plant ^a
Isopropanol	Pseudomonas fluorescens, Rhodococcus sp. ^b
Isopentane	Adapted sludge from wastewater treatment plant ^a
MEK	Rhodococcus sp.
Methanol	Soil inoculum ^a
Methanol	Pseudomonas fluorescens
Propane	Adapted wastewater sludge ^a
2-Propanol	Pseudomonas fluorescens, Rhodococcus sp., Corynebacterium rubrum, Micrococcus luteus ^b
Propionaldehyde	Micrococcus luteus ^b
TEX	Mixed cultures
Tetrachloroethene	Sludge from wastewater treatment plant + Pseudomonas putida ^a
Toluene	Adapted sludge from wastewater treatment plant ^a
Toluene	Fungal and bacterial mixed cultures
Toluene	Sludge from wastewater treatment plant + Pseudomonas putida ^a
Toluene	Sludge from wastewater treatment plant + Pseudomonas putida ^a
Toluene	Adapted activated wastewater sludge ^b
Toluene	Adapted inoculum from polluted water sample ^b

^a Biofilter with organic carrier

^b Trickling filter

^c Other reactor

(a)



(b)

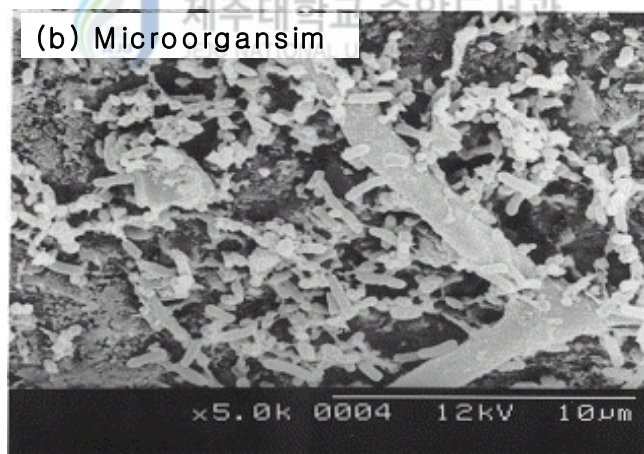


Fig. 6. Photograph of scanning microscope of (a) scoria surface (x 100) and (b) microorganism (x 5,000) attached on the scoria surface.

4.2 Biofilter의 단일물질 제거 특성

4.2.1. Ethyl acetate와 2-butanol의 유입농도 변화에 따른 제거 특성

일반적으로 biofilter를 적용하는 현장에서의 VOCs 발생농도는 그 범위가 매우 광범위한 경우가 많으며, 저농도와 고농도의 VOCs가 발생하는 경우 동일한 biofilter에서의 제거 특성은 물질에 따라 다르게 나타날 수 있다. 또한 biofilter의 초기 운전 기간 동안은 미생물이 새로운 기질에 적응하는 기간을 갖는 특성을 보인다. 따라서 ethyl acetate와 2-butanol에 대한 유입농도 변화에 따른 제거 특성 및 초기 미생물 순응 특성을 살펴보고자 하였다.

Biofilter의 초기운전은 현장에서 적용 가능한 체류시간대인 30 sec로 하여 수행하였다. 즉, 공기를 2 L/min의 유량으로 혼합기로 유입시키고 여기에 실린지 펌프를 이용하여 ethyl acetate 또는 2-butanol을 주입함으로써 ethyl acetate은 유입농도를 초기 100 ppm에서 1,000 ppm까지 단계적으로 증가시켰으며, 2-butanol은 유입농도를 초기 100 ppm에서 1,100 ppm까지 단계적으로 증가시키면서 실험하였다. Fig. 7은 유입농도 변화에 따른 ethyl acetate 및 2-butanol의 제거특성을 살펴보기 위하여 운전시간에 따른 ethyl acetate 및 2-butanol의 유입농도와 유출농도 변화를 나타낸 것이며, Fig. 8은 유입농도변화에 따른 ethyl acetate 및 2-butanol의 제거효율 변화를 나타낸 것이다.

초기 15일간은 ethyl acetate 및 2-butanol의 유입농도를 약 100 ppm의 저농도 조건인 운전하였다. Fig. 7(a)에서 초기 15일간의 결과를 보면 ethyl acetate의 경우 운전개시 후 1일 경과시에만 유출농도가 높게 검출되었으며, 그 이후에는 유출농도가 검출되지 않았다. 2-butanol의 경우에는 Fig. 7(b)에서 보듯이 운전개시 후 3일간 유출농도가 검출되었으며, 그 이후에는 완전 제거됨을 볼 수 있다. 따라서 저농도의 경우 스코리아를 담체로 하는 biofilter에서 ethyl acetate와 2-butanol에 대한 미생물의 순응기간은 3일 정도인 것으로 나타났다.

biofilter는 운전초기 기간이나 유입농도가 증가 또는 충격부하가 주어지는 경우, 혹은 EBCT가 감소되는 경우에 변화에 대해 미생물이 적응하는 순응기간이 필요하다(Deshusess, 1997; Martin and Lohr, 1996). 순응시간은 biofilter를 실제 현장

에 적용시 총괄성능에 많은 영향을 주게 되는데 순응시간은 가스의 흐름 형태, 기상 오염물의 특성이나 담체의 특성에 따라 달라진다(Corsi and Seed, 1995; Hartmans, 1994). 즉, 미생물의 증식과 활성화는 충전 담체, 물, 산소, 무기영양물질, 에너지원, pH 및 온도와 같은 물리적·화학적인 특성에 의존하므로(Hartmans, 1994), 미생물이 기질을 대사하기 위해 효소와 분해 경로를 적응하는 순응시간이 발생하게 된다.

그림에서 보여지는 바와 같이 본 연구에서 미생물은 농도변화에 대해 대체로 3-4일 이내에 적응하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Lee 등(2003)이 제주도 스킨리아를 담체로 한 toluene 제거 연구에서 순응기간이 5-6일 필요하다고 한 결과 및 Martin and Lohr(1996)가 compost를 담체로 하여 toluene의 제거시 약 9일의 순응시간이 필요하다고 한 결과와 비교하면 ethyl acetate와 2-butanol에 대한 미생물의 순응기간이 짧은 것으로 나타났다. 보통의 경우 미생물이 VOCs에 대한 분해능을 얻는데 긴 적응기를 요하며, 특히 복합 오염가스를 처리 시에는 더욱 길어지는 것으로 알려져 있다(Peter, 1993; Ottengrath 등, 1983; Yoon and park, 2001).

미생물의 초기 순응이 완료되고 biofilter가 안정화된 후에 ethyl acetate 및 2-butanol의 유입 농도를 200, 250, 400, 500, 650, 750 및 1,000 ppm으로 단계적으로 증가시킨 결과 Fig. 7(a)에서 보는 바와 같이 ethyl acetate의 경우 유입농도를 500 ppm까지 증가시켜도 유출농도는 검출되지 않았으며, 유입농도를 640 ppm로 증가시킨 경우에는 초기에 유출농도가 100 ppm로 나타났으나 점차 순응된 후에는 유출농도가 평균 4 ppm 정도로 나타났다. 이후 유입농도를 750 ppm 및 1,000 ppm으로 증가시킨 결과 평균 유출농도가 약 100 ppm 및 280 ppm으로 나타났다. 또한 ethyl acetate의 유입농도가 650, 750, 1,000 ppm인 경우에 평균 제거효율은 각각 99, 87, 73 %로 나타났다.

2-butanol의 경우는 Fig. 7(b)에서 보듯이 유입농도를 550 ppm까지 단계적으로 증가시키에도 불구하고 유출가스 내에 2-butanol은 검출되지 않았다. 이후 2-butanol의 유입농도를 700, 800, 1100 ppm까지 증가시킨 결과 평균 유출농도는 약 50, 160, 390 ppm까지 증가하였으며, 동일한 유입농도 조건에서 평균 제거효율은 각각 93, 80, 63 %로 나타났다.

Fig. 7(a)와 Fig. 7(b)에서 보면 유출농도가 검출되지 않는 최대 유입농도는 ethyl acetate 및 2-butanol의 경우에 양쪽 다 동일하게 약 650 ppm 정도인 것으로 나타났다. 그러나, 최대 유입농도 조건은 ethyl acetate의 경우에 1,000 ppm, 2-butanol의 경우에는 1,100 ppm으로 운전되었으며, 이 경우에 제거된 농도는 각각 740 및 700 ppm으로 얻어짐으로써 일정 이상의 고농도 조건에서 ethyl acetate보다는 2-butanol의 제거능이 다소 떨어지는 결과를 보였다. 또한 제거 효율면에서 ethyl acetate와 2-butanol 두 물질을 비교해 보면 Fig. 8(a) 및 Fig. 8(b)에서 보여 지는 바와 같이 고농도 조건에서 ethyl acetate가 2-butanol보다 평균적으로 5~10 % 정도 높은 제거효율을 나타내었다.



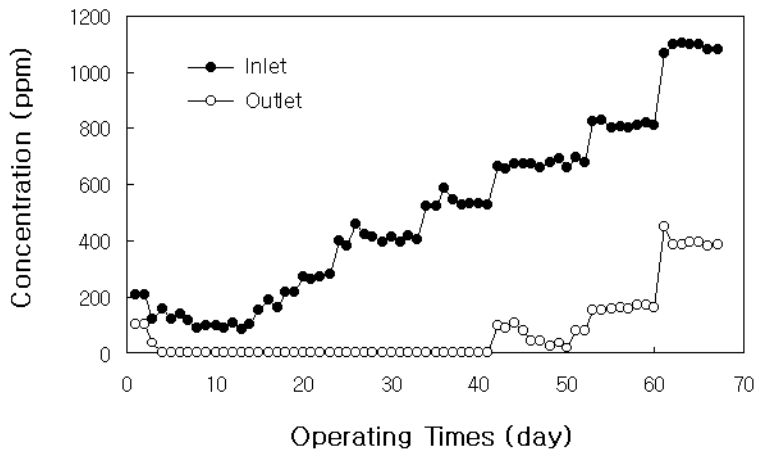
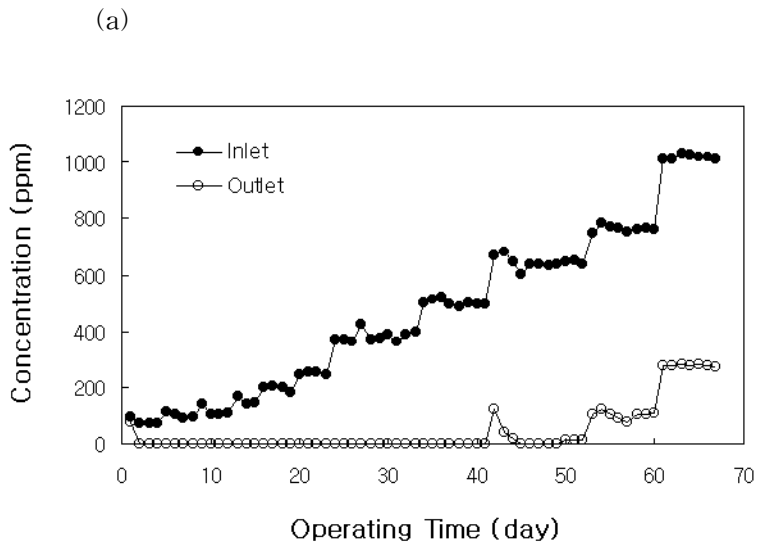


Fig. 7. Inlet and outlet concentration profiles of (a) ethyl acetate and (b) 2-butanol under different inlet concentration.

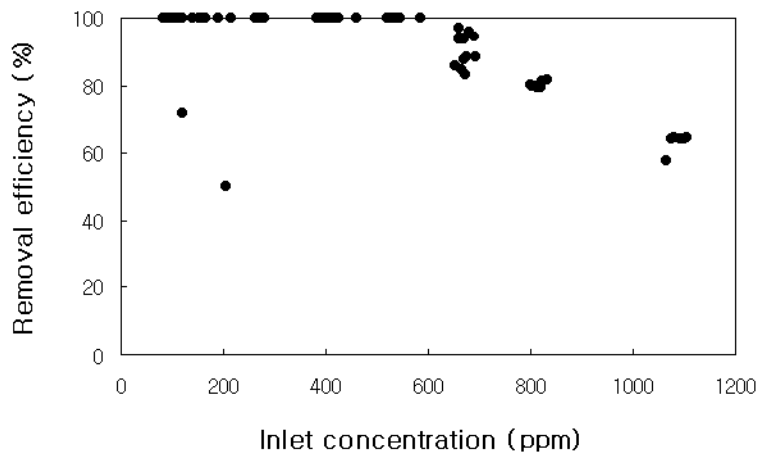
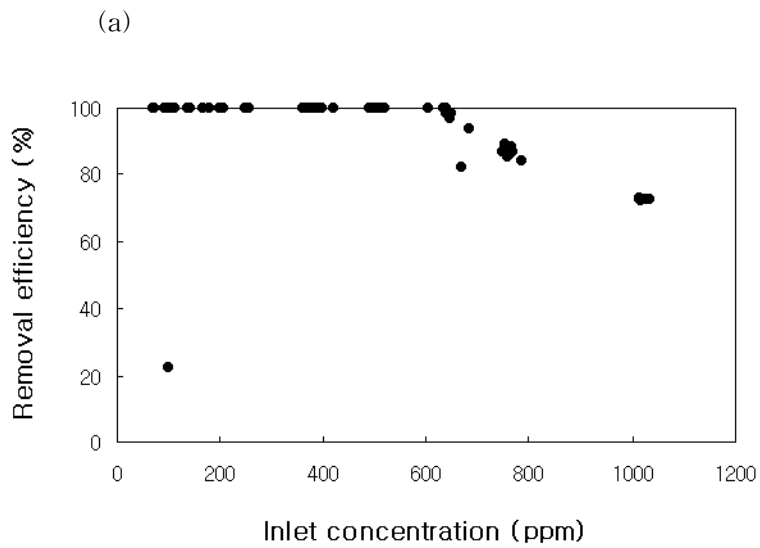


Fig. 8. Removal efficiency of (a) ethyl acetate and (b) 2-butanol under different inlet concentration.

4.2.2 EBCT 변화에 따른 ethyl acetate와 2-butanol 제거 특성

오염가스는 충전물질 표면과의 충분한 접촉이 있어야만 확산 흡착/흡수 등이 일어나며 이들은 생물학적 분해단계를 거치면서 분해된다. 가스체류시간이 감소할수록 유입속도는 증가하여 충전물질 표면과의 접촉이 이루어지지 않아 제거효율의 감소를 초래할 수 있으므로 Biofilter의 운전조건에서 적절한 가스유입속도를 찾아내는 것은 중요한 연구인자가 된다. 체류시간을 나타내는 여러 가지 변수가 사용되고 있으나 주로 반응기 충전부피를 유량으로 나눈 공탑접촉시간(EBCT, empty bed contact time)과 이의 역수인 공간속도(SV, space velocity)를 사용한다. 일반적으로 표현하는 단위는 각각 [sec]와 [hr]이다. 같은 처리장치를 사용하더라도 충전재의 종류와 충전방법 등에 의해 공극율이 달라지며 따라서 실제류시간(HRT, hydraulic retention time)도 변하게 되므로 Biofilter의 운전시에는 상대적인 비교를 위해서는 공극율과 무관하게 반응기의 체적만을 고려하는 EBCT가 많이 사용된다.

유입유량 변화, 즉 EBCT 변화에 따른 ethyl acetate와 2-butanol의 제거 특성을 알아보기 위해 각각의 유입농도를 300 ppm으로 고정하고 EBCT를 60, 30, 15, 10, 7.5 까지 감소시키면서 실험을 수행하여 얻어진 운전한 연속실험 결과를 Fig. 9와 10에 나타내었다. Fig. 9는 EBCT 변화에 따른 ethyl acetate 및 2-butanol의 유입농도와 유출농도 변화를 나타낸 것으로 각 EBCT 조건하에서의 운전은 약 일주일간 행해진 것이다. Fig. 10은 EBCT 변화에 따른 제거효율을 나타낸 것이다.

Fig. 9에서 보여 지듯이 ethyl acetate와 2-butanol 모두 EBCT 15 sec까지 유출가스가 검출되지 않음으로써 제거효율 100 %를 유지하였다. 그러나 EBCT를 15 sec로 낮춘 경우에 초기 1일 동안에는 약 20 ppm의 유출농도가 검출되었는데, 이는 유입부하량이 급격하게 2배 증가함으로써 나타나는 충격현상 때문인 것으로 사료된다. 또한 EBCT를 10 sec 이하로 낮추는 경우에는 biofilter 출구에서 ethyl acetate와 2-butanol 가스가 검출되기 시작하였다. EBCT가 10 sec 및 7.5 sec인 조건에서는 ethyl acetate의 경우 평균 유출농도가 76 및 120 ppm으로 검출되었으며, 이 때의 평균 제거효율은 각각 75 및 61%로 감소하였다(Fig. 10(a)).

다음으로 2-butanol의 경우에 EBCT가 10 sec 및 7.5 sec인 조건에서는 각각 평균 유출농도가 86 및 137 ppm으로 검출되었으며, 이 때의 평균 제거효율은 각각 71, 56 %로 나타났다(Fig. 10(b)). Fig. 8에서 보면 동일한 EBCT 조건에서 ethyl acetate와 2-butanol의 제거효율은 유입농도 변화 실험 결과에서와 마찬가지로 ethyl acetate의 경우가 2-butanol의 경우에 비해 biofilter에 의한 분해도가 다소 높은 것으로 나타났다. 즉, EBCT가 10 sec의 짧은 체류시간에서 ethyl acetate의 경우가 2-butanol보다 약 5 % 정도 높은 제거효율을 보였다.

위의 결과로 볼 때 상업용 biofilter의 경우 대부분 50~150 sec로 운전되고 있음을 감안하면, 단계적인 EBCT 감소에 대해 안정된 처리효율을 보이고 있고 빠른 순응속도를 가짐을 알 수 있다. 따라서 제주도 스크리아를 biofilter의 담체로 사용하여 ethyl acetate와 2-butanol을 처리할 경우 고유량의 폐가스를 효과적으로 처리할 수 있으며 장치의 소형화도 가능할 것으로 사료된다.



(a)

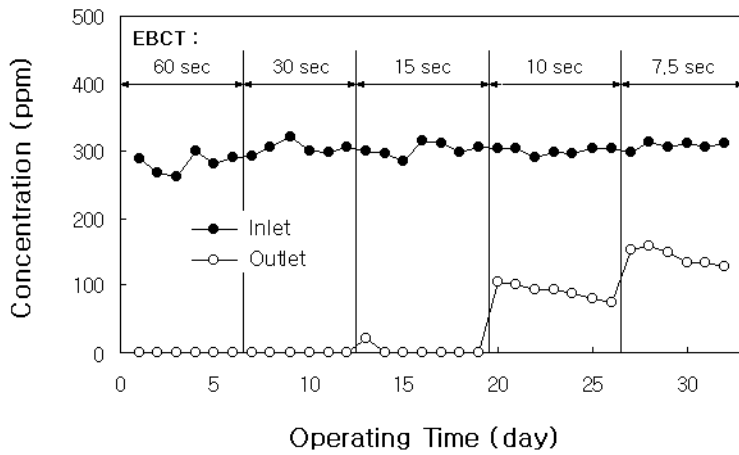
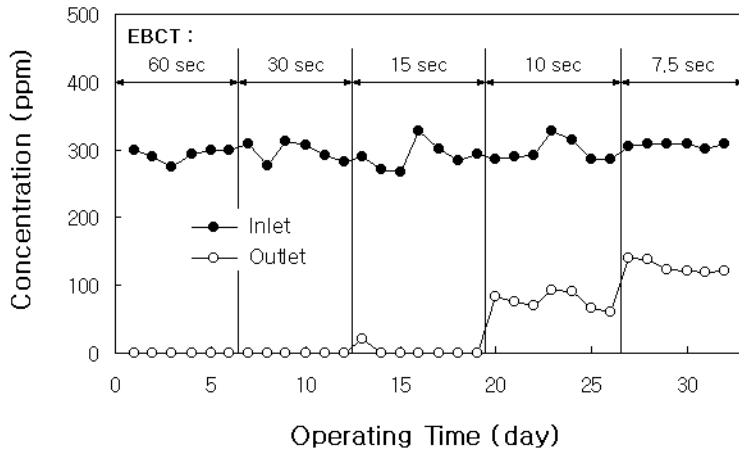


Fig. 9. Inlet and outlet concentration profiles of (a) ethyl acetate and (b) 2-butanol under different EBCT.

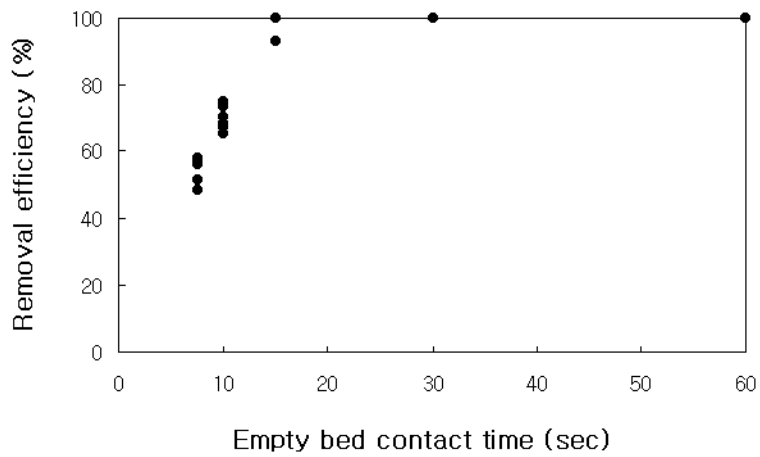
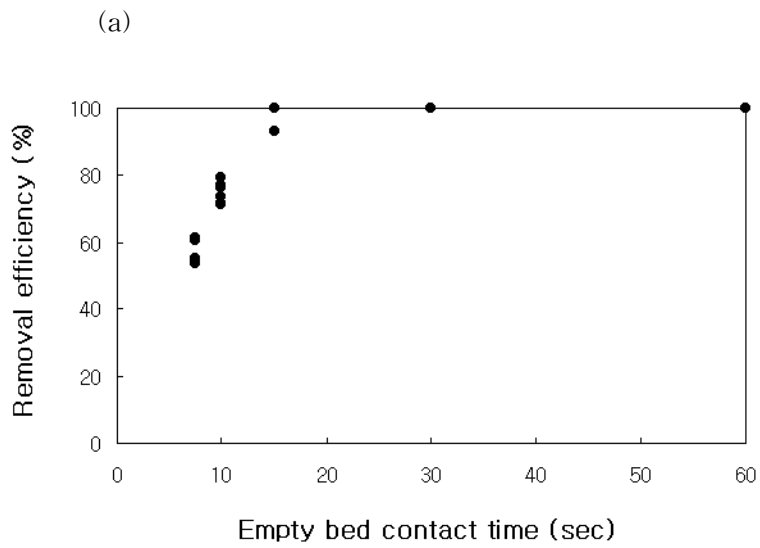


Fig. 10. Removal efficiency of (a) ethyl acetate and (b) 2-butanol under different EBCT.

4.2.3 최대제거용량 산출

유입부하량은 충전물질의 단위 부피당 단위 시간당 시스템으로 유입되는 오염물질의 양($\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$)으로 정의되며, 최대 제거용량은 시스템이 미생물 활성도에 대한 저해작용 없이 견딜수 있는 용량을 나타낸 것으로 유입부하율과 같은 단위를 사용한다. 그러나, 최대 제거용량은 시스템의 운전조건 및 충전재의 종류에 따라 달라지며, 실제 시스템의 설계 및 운전상의 핵심적인 역할을 수행하므로 biofilter 설계시 고려해야 할 중요한 변수이다.

본 연구에서 제주도 스크리아를 담체로 한 biofilter에서의 유입농도의 변화에 따른 유입부하량을 구하고 각각의 유입부하량에 대한 제거용량을 구하여 유입부하량 변화에 따른 제거용량간의 관계를 나타낸 Fig. 11에서 보면 제거효율을 100%를 유지할 수 있는 최대 제거용량은 ethyl acetate 및 2-butanol의 경우 각각 260과 210 $\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 로 산정되었다. 유입농도 변화 조건에서 최대 유입부하량은 ethyl acetate와 2-butanol의 경우 각각 434, 390 $\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 이었으며, 이 때 나타난 최대 제거용량은 각각 316과 251 $\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 으로 산정되었다. 결과적으로 최대제거용량면에서 ethyl acetate의 경우가 2-butanol의 경우보다 약 50 $\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 정도 높은 제거용량을 보였다.

EBCT 변화에 따른 유입부하량과 제거용량간의 관계를 나타낸 Fig. 12에서 보면 제거효율을 100%를 유지할 수 있는 최대 제거용량은 ethyl acetate 및 2-butanol의 경우 각각 270 및 210 $\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 로 산정되었다. 또한, 이 경우에 ethyl acetate와 2-butanol의 최대유입부하량은 각각 522 및 440 $\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 이었으며, 이 때 얻어진 최대 제거용량은 각각 318 및 245 $\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 으로 산정되었다. 따라서 ethyl acetate 경우의 최대제거용량이 2-butanol 경우의 최대제거용량보다 약 70 $\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 정도 높은 값을 보였다.

Fig. 11의 유입농도 변화와 Fig. 12의 EBCT 변화 대한 제거용량을 비교해 볼 때 전체적으로 ethyl acetate가 2-butanol보다 50~70 $\text{g}/\text{m}^3/\text{hr}$ 정도 높은 제거용량을 보였으며, 동일한 유입부하량 조건에서도 상대적으로 긴 체류시간에 고농도가 유입되는 경우 짧은 체류시간에 저농도가 유입되는 경우보다 다소 높은 제거용량을 보였다. 이는 ethyl acetate와 2-butanol의 경우 기상으로부터 미생물이 존재하는 biofilm으로 용해·확산되는 반응속도가 전체적인 반응속도에 대한 기

여도가 크기 때문인 것으로 사료된다.

본 연구에서 제주도 스크리아를 담체로 사용한 경우에 ethyl acetate의 최대제거용량은 316~318 g/m³/hr이고, 2-butanol의 최대제거용량은 245~251 g/m³/hr이었다. 이러한 결과를 타연구자들의 결과와 비교해보면 ethyl acetate의 경우 Deshusses 등(1999)이 compost와 wood chip의 혼합 담체를 사용한 경우에 최대제거용량이 170~200 g/m³/hr, Ottengraf 등(1986)이 copmpost와 polystyrene의 혼합 담체를 사용한 경우에 최대제거용량이 79~96 g/m³/hr인 것에 비해서는 우수한 결과를 보였으나 Buchner (1989)가 copmpost와 bark의 혼합 담체를 사용한 경우에 최대제거용량이 280~350 g/m³/hr인 것과는 비슷한 결과를 보였다. 또한 2-butanol의 경우 Baltzis (1994)가 peat와 perlite의 혼합 담체를 사용한 경우에 최대제거용량이 24~26 g/m³/hr, Sabo (1991)가 compost와 clay의 혼합 담체를 사용한 경우에 최대제거용량이 70 g/m³/hr인 것과 비교할 때 본 연구결과는 2~3배 정도 높은 제거용량을 나타내었다. 따라서, 제주도 스크리아는 biofilter의 충전 담체로 적합하며 ethyl acetate 및 2-butanol에 대해 우수한 제거능을 가지는 것을 확인할 수 있었다.



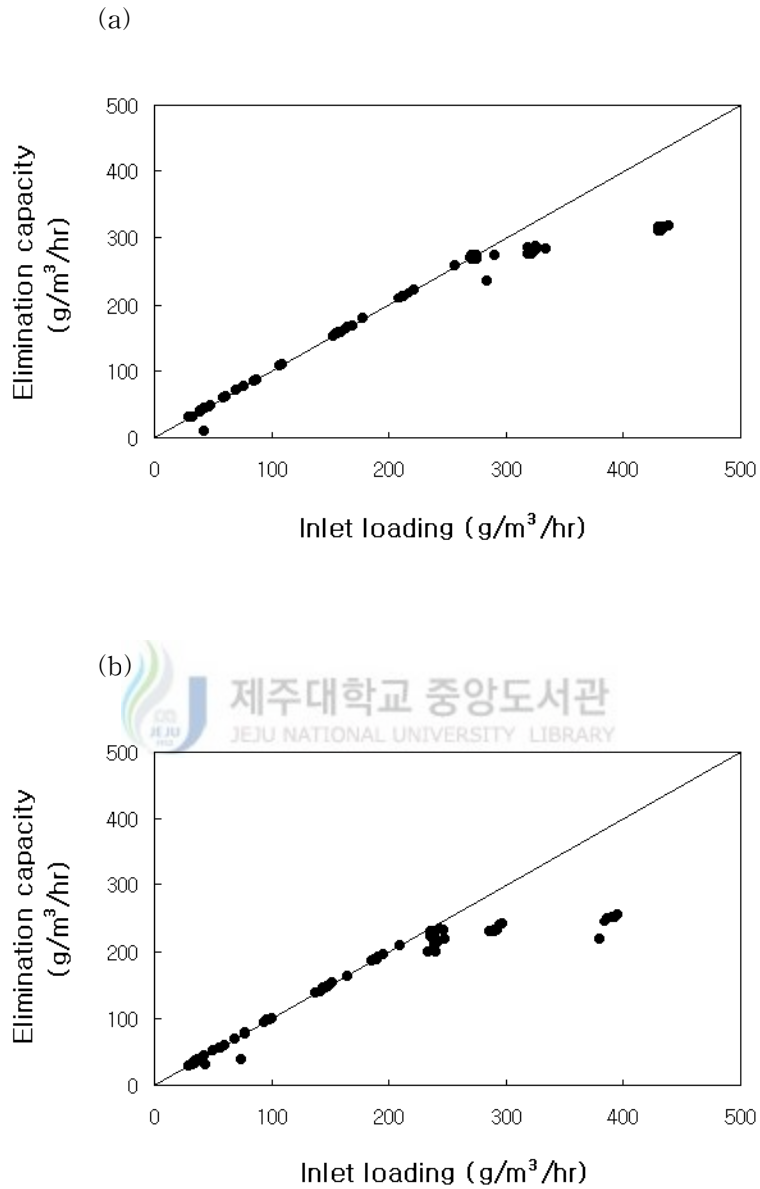


Fig. 11. Relationship between inlet loading and elimination capacity of (a) ethyl acetate and (b) 2-butanol under different inlet concentration.

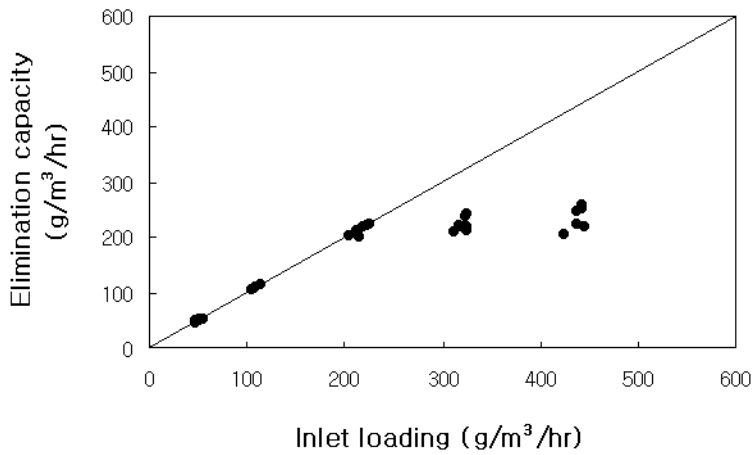
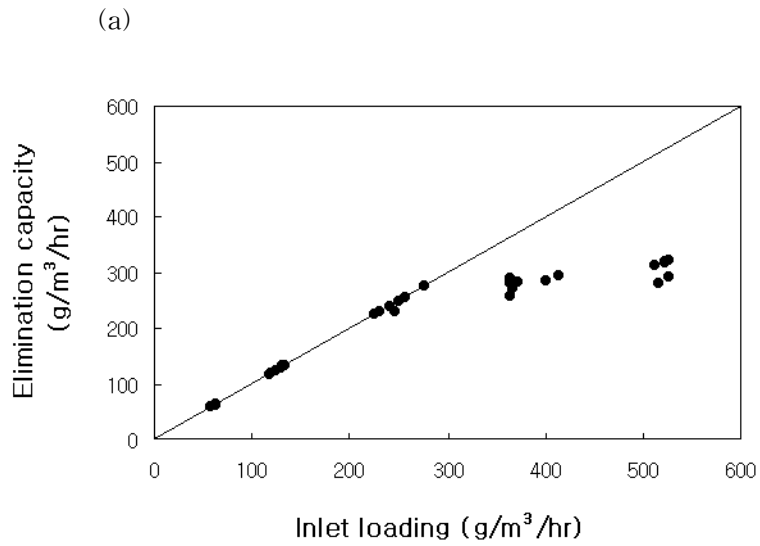


Fig. 12. Relationship between inlet loading and elimination capacity of
 (a) ethyl acetate and (b) 2-butanol under different EBCT.

4.2.4. pH 및 압력 손실

pH는 biofilter의 효율에 영향을 미치는 중요한 인자인데, 이는 대부분의 미생물이 생육에 필요한 적정 pH 범위를 가지고 있기 때문이다. 담체 내의 pH의 변화는 미생물의 활성에 막대한 영향을 미친다(Yang과 Allen, 1994). 특히 급격한 pH의 변화는 대부분의 미생물에 손상을 주거나 활성을 낮추므로 충진 담체에 완충작용을 위한 물질을 혼합하여 사용하기도 한다.

Fig. 13은 ethyl acetate 및 2-butanol 단일가스를 처리하기 위한 biofilter 운전 기간동안 drain 수내의 pH, biofilter 내의 압력손실 및 온도를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 ethyl acetate 및 2-butanol 단일가스의 경우 초기 운전에서 약 30일 정도의 운전기간을 거치는 동안에 pH의 변화가 6.21~7.23 사이의 값을 보였다. 그러나 운전기간이 30일이 넘어서부터 pH가 4.98까지 내려가는 경향을 보였는데, 이러한 결과는 Liu 등(2002)이 compost를 담체로 한 biofilter로 ethyl acetate를 처리시 운전 3개월후에 pH가 6.71에서 5.5로 떨어졌다는 결과와 유사한 결과를 보였다. 본 연구에서 biofilter를 연속운전시 이렇게 pH가 떨어지는 이유는 운전기간 동안 유입부하량이 초기 100 ppm에서 200, 250, 400, 500, 650, 750 및 1,000 ppm으로 증가되었고, 또한 Bielefeld(1996)가 언급한 바와 같이 biofilter를 연속 운전하는 경우에 일부 가스물질들은 미생물의 분해에 의해 산이 생성되므로 장기간 운전 시 pH가 낮아진 것으로 사료된다. 그러나, 본 연구에서는 pH의 저하로 미생물의 활성에 영향을 미치거나 제거효율의 감소하는 현상은 발생하지 않았다. 그러나 계속해서 pH의 저하가 있을 경우에는 pH 완충용액을 사용하거나 연속적으로 공급되어지는 nutrient의 양을 늘리거나 인위적으로 pH를 중성인 상태로 공급을 해주어야 할 필요가 있다고 사료된다.

압력손실은 운전비에 영향을 미치는 요소이며 처리능에 관계없는 한 낮게 유지하는 것이 전체 운전비용을 낮추는 방안이 될 수 있다. 본 연구에서는 67일 동안 운전하는 동안 압력손실을 측정한 결과, Fig. 13에서 보여 지듯이 초기 운전시 보다 다소 압력손실이 증가하였지만 13 mmH₂O 미만의 적은 압력손실을 보이고 있다. 압력손실의 증가는 담체에 부착된 미생물이 이를 섭취하여 계속 성장하면서 미생물막이 점차로 두꺼워지기 때문으로 생각되는데, 일반적으로 biofilter 내

에서 압력손실이 높아지면 유입되는 기체의 흐름이 원활하지 못하게 됨에 따라 제거효율이 감소하게 된다. 그러므로 역세척이나 nutrient 공급을 조절함으로써 생물량을 줄여 압력손실을 낮추어 주어야 한다(Winer, 1991). 본 연구에서는 압력손실이 낮아 역세척이나 nutrient 공급조절을 하지 않아도 제거효율이 감소하는 현상이나 컬럼 내 담체의 막힘 현상은 발생하지 않았다.



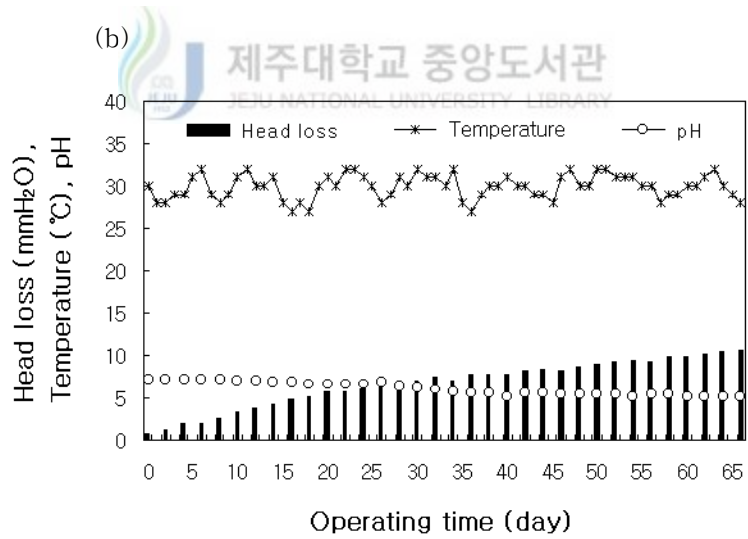
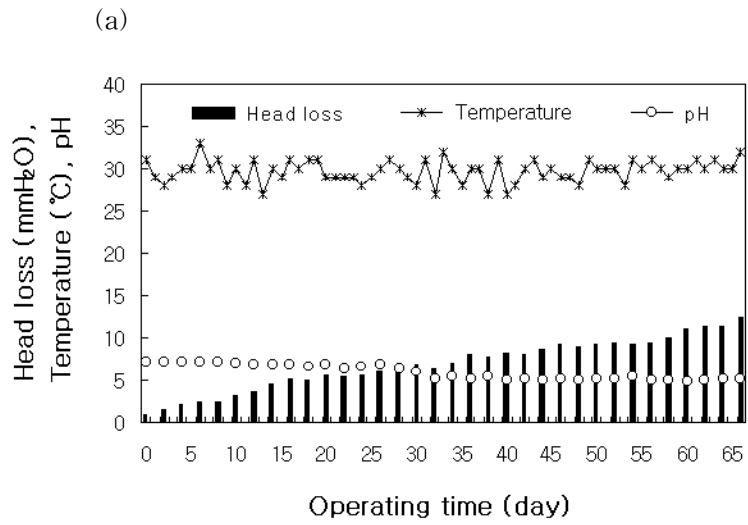


Fig. 13. Variation of head loss, pH and temperature for (a) ethyl acetate and (b) 2-butanol during operating times.

4.3 Biofilter의 혼합가스 제거 특성

4.3.1 혼합농도변화에 따른 가스별 제거 특성

대부분의 악취는 저농도 다성분의 혼합기체로서 보통 우리가 생활 속에서 맡고 있는 냄새도 수 십, 수 백가지 성분이 포함되어 있다고 할 수 있다. 이렇게 악취를 구성하는 성분이 매우 다양한 관계로 각 성분 사이에는 상승작용과 상쇄작용의 상호작용이 존재하게 된다(첨단환경기술 편집부, 2001).

본 연구에서는 ethyl acetate와 2-butanol의 상호작용에 대해 살펴보기 위하여 2-butanol의 유입농도를 250 ppm으로 유지하면서 ethyl acetate의 유입농도를 300~750 ppm으로 변화시킨 경우와 반대로 ethyl acetate의 유입농도를 150 ppm으로 고정하고 2-butanol의 유입농도를 250~750 ppm으로 변화시키는 연구를 수행하였다.

Fig. 14는 2-butanol의 유입농도를 250 ppm으로 일정하게 유지하고서 ethyl acetate의 유입농도를 단계적으로 증가시켰을 때 각각의 유입 및 유출농도를 나타낸 것이며, Fig. 15는 ethyl acetate의 유입농도변화에 따른 제거효율을 나타낸 것이다. Fig. 14에서 보여지는 바와 같이 2-butanol의 유입농도가 250 ppm인 조건에서 ethyl acetate의 유입농도를 300 ppm로 한 경우에는 biofilter 출구에서 ethyl acetate 및 2-butanol 둘 다 검출되지 않았다. 그러나, ethyl acetate의 유입농도를 500, 600, 765 ppm으로 단계적으로 증가시킨 경우에 ethyl acetate의 유입농도와 무관하게 biofilter 출구에서 2-butanol은 검출되지 않았으나, ethyl acetate의 유출농도는 각각 48, 127, 268 ppm으로 나타났으며, 이 때 ethyl acetate의 제거효율은 각각 90, 79, 65 %로 점차 감소하였다(Fig. 15). Fig. 7(a)와 8(a)의 ethyl acetate 단일가스의 경우의 결과를 보면 ethyl acetate의 유입농도가 1,000 ppm일 때 ethyl acetate의 유출농도가 280 ppm이고, 제거효율이 72%였다. 이 결과를 ethyl acetate와 2-butanol의 혼합가스의 경우와 비교해보면 ethyl acetate와 2-butanol의 혼합가스의 경우에 유입농도의 합이 약 1,000 ppm인 조건에서 ethyl acetate의 유출농도가 268 ppm, ethyl acetate의 제거효율이 73%로 나타남으로써 단일가스인 경우와 혼합가스인 경우 제거효율은 약 1 % 정도로 큰

차이를 보이지 않았다.

Fig. 16은 ethyl acetate의 유입농도를 150 ppm으로 일정하게 고정하고서 2-butanol의 유입농도를 단계적으로 증가시켰을 때 각각의 유입 및 유출농도를 나타낸 것이, Fig. 17은 2-butanol의 유입농도별 제거효율을 나타낸 것이다. Fig. 16에서 보면 ethyl acetate의 유입농도가 150 ppm인 조건에서 2-butanol의 유입농도를 250, 340, 440 ppm로 단계적으로 증가시킨 경우에 농도를 증가시키는 초기 1~2일에서는 출구에서 2-butanol이 소량 검출되었으나, 그 이후의 시간에서는 출구에서 2-butanol이 검출되지 않았다. 그러나 2-butanol의 유입농도를 600, 740 ppm까지 증가시킨 경우에는 2-butanol의 유출농도가 각각 48 및 147 ppm으로 나타났으며, 이 때의 제거효율은 각각 92, 80 %로 점차 감소하였다(Fig. 17). 또한 2-butanol의 단계적인 유입농도의 증가에 대해 150 ppm의 고정된 농도로 유입된 ethyl acetate는 2-butanol의 유입농도와 무관하게 유출농도가 검출되지 않았다. Fig. 7(b)와 8(b)의 2-butanol 단일가스의 경우의 결과를 보면 2-butanol의 유입농도가 900 ppm일 때 ethyl acetate의 유출농도가 237 ppm이고, 제거효율이 74%였다. 이 결과를 ethyl acetate와 2-butanol의 혼합가스의 경우와 비교해보면, ethyl acetate와 2-butanol의 혼합물질인 경우 유입농도의 합이 약 900 ppm인 조건에서 유출농도가 157 ppm, 제거효율이 83 %로 나타남으로써 단일물질인 경우보다 혼합물질인 경우 제거효율이 약 9% 정도 높은 것으로 나타났다.

또한 Liu 등(2002)은 ethyl acetate와 toluene의 혼합가스를 처리시 toluene의 제거능은 ethyl acetate가 존재함으로써 저해작용을 받는다고 하였으나 본 연구에서는 ethyl acetate와 2-butanol의 혼합가스 처리시 각 물질간의 저해 작용은 없는 것으로 나타났다.

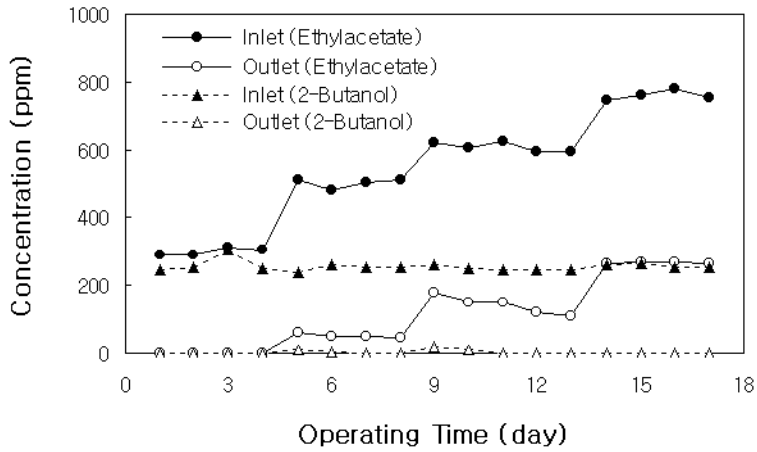


Fig. 14. Inlet and outlet concentration profiles under different inlet concentration of ethyl acetate.

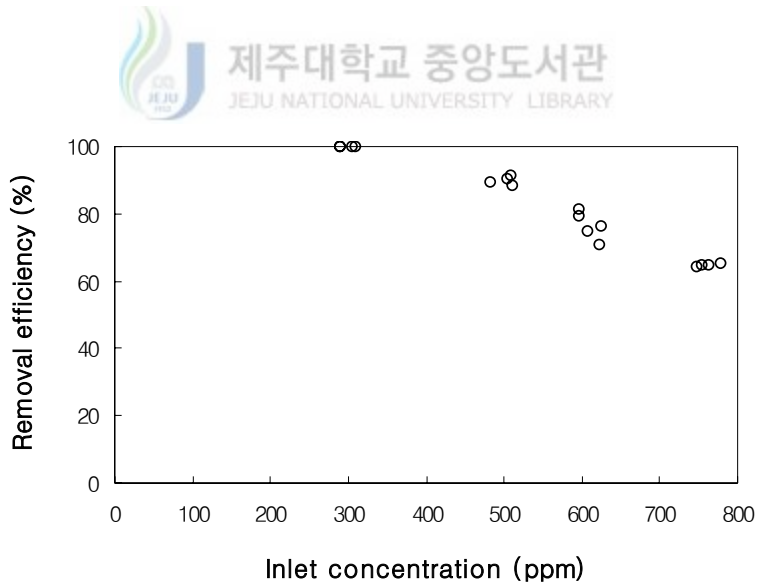


Fig. 15. Removal efficiency of ethyl acetate under different inlet ethyl acetate concentration (2-butanol concentration was fixed at 250 ppm).

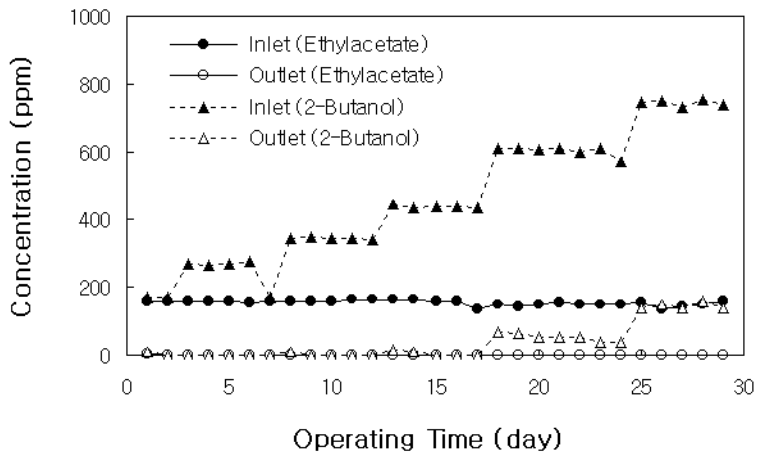


Fig. 16. Inlet and outlet concentration profiles under different inlet concentration of 2-butanol.

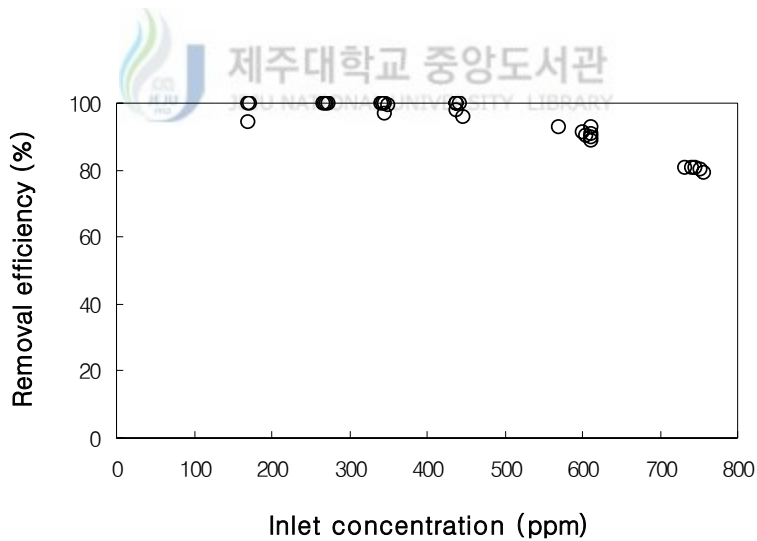


Fig. 17. Removal efficiency of 2-butanol under different inlet 2-butanol concentration (ethyl acetate concentration was fixed at 250 ppm).

4.3.2 제거용량에 의한 제거 특성 비교

Fig. 18은 2-butanol의 유입농도를 250 ppm으로 일정하게 고정하고서 ethyl acetate의 유입농도를 단계적으로 증가시킨 혼합가스 경우의 총유입부하량 변화에 따른 ethyl acetate와 2-butanol의 제거용량, 그리고 ethyl acetate와 2-butanol 혼합가스의 경우와 동일한 유입부하량으로 ethyl acetate 단일가스가 유입되는 경우에 있어서 ethyl acetate의 제거용량을 각각 나타낸 것이다.

Fig. 18에서 보여지는 바와 같이 2-butanol의 유입농도를 250 ppm으로 일정하게 고정하고서 ethyl acetate의 유입농도를 300~765 ppm으로 단계적으로 증가시킨 각 경우에 있어서 혼합가스의 총유입부하량은 224, 303, 345, 417 g/m³/hr이었으며, 각 유입부하량에 대한 혼합가스의 제거용량은 224, 282, 290, 303 g/m³/hr로 산정되었다. 한편, 혼합가스의 경우와 동일한 유입부하량으로 ethyl acetate 단일가스가 유입되는 경우에 ethyl acetate의 제거용량은 224, 278, 288, 310 g/m³/hr로 산정되었다. 따라서 ethyl acetate와 2-butanol 혼합가스로 유입되는 경우와 ethyl acetate 단일가스로 유입되는 경우에 있어서 동일한 유입부하량에 대해 제거용량의 차이가 약 0~7 g/m³/hr 정도로 나타났다. 이는 상대적으로 biofilter에 의한 분해도가 낮은 2-butanol을 일정한 저농도로 유입하면서 분해도가 높은 ethyl acetate를 고농도로 유입하는 경우 두 물질간의 상호작용은 거의 나타나지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 19는 ethyl acetate의 유입농도를 일정하게 고정하고서 2-butanol의 유입농도를 단계적으로 증가시킨 혼합가스 경우의 총유입부하량 변화에 따른 ethyl acetate와 2-butanol의 제거용량과, 그리고 혼합가스의 경우와 동일한 유입부하량으로 2-butanol 단일가스를 유입한 경우에 2-butanol의 제거용량을 각각 나타낸 것이다.

Fig. 19에서 보여지는 바와 같이 ethyl acetate의 유입농도를 일정하게 고정하고서 2-butanol의 유입농도를 250~740 ppm으로 단계적으로 증가시킨 경우에 총유입부하량은 156, 191, 221, 278, 330 g/m³/hr이었으며, 각 유입부하량에 대한 혼합가스의 총제거용량은 156, 191, 221, 261, 278 g/m³/hr로 산정되었다. 한편, 혼합가스의 경우와 동일한 유입부하량으로 2-butanol 단일가스가 유입되는 경우에

2-butanol의 제거용량은 156, 191, 211, 229, 239 g/m³/hr로 산정되었다. 동일한 유입부하량으로 ethyl acetate와 2-butanol 혼합가스로 유입되는 경우는 2-butanol 단일가스로 유입되는 경우보다 제거용량이 약 0~39 g/m³/hr 정도 높게 나타났다. 이는 상대적으로 biofilter에 의한 분해도가 높은 ethyl acetate를 일정한 저농도로 유입하면서 biofilter 내의 미생물의 활성과 개체수를 증가시킴으로써 분해도가 낮은 고농도의 2-butanol을 효과적으로 제거하고 결과적으로 제거용량을 증가시킴으로써 두 물질간의 상승작용이 나타남을 알 수 있었다.



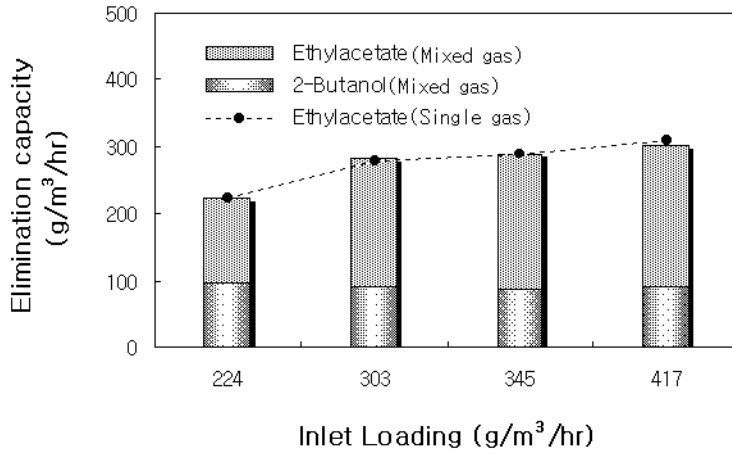


Fig. 18. Relationship between inlet loading and elimination capacity of ethyl acetate for mixed and single gas (2-butanol : 250 ppm, ethyl acetate : 300~750 ppm).

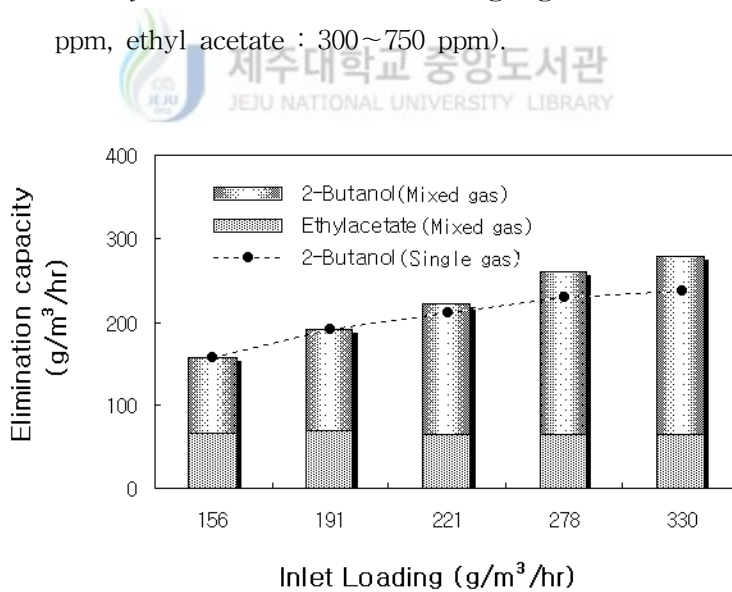


Fig. 19. Relationship between inlet loading and elimination capacity of 2-butanol for mixed and single gas (ethyl acetate : 150 ppm, 2-butanol : 250~750 ppm).

V. 결 론

제주도 스킨리아를 충전 담체로 한 biofilter를 이용하여 음식물 쓰레기 처리장에서 배출되고 있는 VOCs 물질인 ethyl acetate 및 2-butanol의 제거 실험을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) Ethyl acetate의 경우 유입농도변화에 대한 미생물의 순응기간은 3일 정도인 것으로 나타났으며, 유입농도가 300 ppm인 경우에 EBCT 15 sec까지 낮추더라도 완전 제거되었다. 또한, EBCT를 10 sec 및 7.5 sec로 더욱 낮추어도 제거효율은 75% 및 61%로 얻어졌다.
- 2) 2-butanol의 경우도 유입농도변화에 대한 미생물의 순응기간은 3일 정도인 것으로 나타났으며, 유입농도가 300 ppm인 경우에 EBCT를 15 sec까지 낮추어도 완전 제거되었다. 또한, EBCT를 10 sec 및 7.5 sec로 낮춘 경우에는 제거효율이 71% 및 56%로 얻어져, ethyl acetate의 경우보다는 약 5% 정도 낮았다.
- 3) 상업용 biofilter의 경우 대부분 EBCT가 50~150 sec로 운전되고 있음을 감안할 때, 제주도 스킨리아를 biofilter의 담체로 EBCT 15 sec로 ethyl acetate 및 2-butanol를 처리할 경우 3~10배 정도 고유량의 폐가스를 효과적으로 처리할 수 있을 것으로 보여진다.
- 4) Ethyl acetate의 최대제거용량은 $316 \sim 318 \text{ g/m}^3/\text{hr}$, 2-butanol의 최대제거용량은 $245 \sim 251 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 로 산정되었다. 약 65일간 연속 운전한 경우에 압력손실은 $13 \text{ mmH}_2\text{O}$ 이하로 낮았으며, 드레인 수의 pH는 초기 7.2에서 5로 낮아졌으나 pH의 저하로 인한 미생물의 활성에 영향을 미치거나 제거효율이 감소하는 현상은 발생하지 않았다.

- 5) Ethyl acetate와 2-butanol의 혼합가스를 처리시에 각 물질간에 분해에 저해작용은 없었다. 또한 혼합가스의 유입농도와 동일한 농도로 ethyl acetate 및 2-butanol을 유입하는 경우에 ethyl acetate의 제거효율은 단일가스 경우와 혼합가스의 경우가 동일하였으나, 2-butanol의 제거효율은 혼합가스의 경우가 단일가스 경우에 비해 약 9% 정도 높은 것으로 나타났다.
- 6) Ethyl acetate와 2-butanol 혼합가스가 유입되는 경우와 ethyl acetate 단일가스로 유입되는 경우에 동일한 유입부하량에 대해 제거용량의 차이가 약 $0\sim 7\text{ g/m}^3/\text{hr}$ 정도로 나타났다. 이는 상대적으로 biofilter에 의한 분해도가 낮은 2-butanol을 일정한 저농도로 유입하면서 분해도가 높은 ethyl acetate를 고농도로 유입하는 경우 두 물질간의 상호작용은 거의 나타나지 않았다.
- 7) 동일한 유입부하량으로 ethyl acetate와 2-butanol 혼합가스로 유입되는 경우는 2-butanol 단일가스로 유입되는 경우보다 제거용량이 약 $0\sim 39\text{ g/m}^3/\text{hr}$ 정도 높게 나타났다. 이는 상대적으로 biofilter에 의한 분해도가 높은 ethyl acetate를 일정한 저농도로 유입하면서 분해도가 낮은 2-butanol을 고농도로 유입하는 경우 두 물질간의 상승작용을 나타내었다.

참고문헌

- 박상진, 2001, 악취 및 VOCs 제거를 위한 G-7 Biofilter의 개발 및 실용화 사례, 첨단환경기술, 9(6), 10~23.
- 박상진, 1993, 환경악취의 제거방법 및 금후의 동향, 첨단환경기술, 1(6), 15~25.
- 박상진, 김대승, 1999, 악취공해저감을 위한 생물학적 유황계 혼합취기물질 제거 기술개발, G-7연구개발성과 세미나 발표집, 112~125.
- 박성훈, 황재웅, 장석진, 2001, 악취 및 VOC 처리를 위한 Biofiltration 기술, 한국 생물공학회, 춘계학술대회 프로그램, A101, 43~49.
- 이석조, 2001, 악취 관리현황 및 향후 대책, 첨단환경기술, 9(6), 5~9.
- 유영석, 1998, 생물학적 악취처리시스템의 설계 및 운전, 건설기술통보, 176, 16~19.
- 이은영, 1998, 황 산화세균과 암모니아 산화세균의 분리와 황화계 및 암모니아 악취 제거의 특성, 학위논문(박사), 이화여자대학교 대학원, 생물과학과, 230p.
- 이혜경, 백승훈, 1999, 바이오필터의 기본이론 및 이용전망, 첨단환경기술, 68~73.
- 윤정수, 1991, 북제주군 지역 기생화산(오름)에 관한 학술조사 보고서, 북제주군, p 84.
- 조영우, 1999, 제주 Scoria의 중금속 흡착특성, 제주대학교 석사학위논문, p 66.
- 첨단환경기술 편집부, 2001, 악취문제의 현상과 향후 과제, 첨단환경기술, 9(6), 30~33.
- 환경부, 1999, 악취배출시설 관리업무편람.
- 환경부, 2000, 휘발성 유기화합물질 방지시설 설계지침.
- 환경부, 2002, 악취방지대책.
- 환경부 대기관리과, 2001a, 악취물질 발생원 관리방안 개선을 위한 조사연구, p 215
- 환경부 대기관리과, 2001b, 악취물질 발생원 관리방안 개선을 위한 조사연구, p

- 환경처, 1992, 대기환경보전법 제 9조, 규칙별표, 3. 약취.
- Abumaizar, R., Kocher, W. and Smith, E. H., 1998, Biofiltration of BTEX contaminated air streams using compost-activated carbon filter media, J. of Hazardous Materials, 60, 111~126.
- Baltzis, B. C. and Androutsopoulou, H., 1994, In Proceedings of the 87th Annual Meeting and Exhibition Air & Waste Management Association, 9 4~RP115B.02; Air & Waste Management Association; Pittsburgh, PA, 14.
- Bielefeldt, A. R., 1996, Ph. D. Thesis, University of Washington.
- Bin, J. I., Lee, B. H., Kim, J. K., Kwon, S. K., Kam, S. K. and Lee, M. G., 2001, A study on biofilter for hydrogen sulfide removal, J. of Kor. Environ. Sci. Soc., 10(4), 287~292.
- Bohn, H. L., 1992, Consider biofiltration for decontaminating gases, Chem. Eng. Prog., 88, 34~40.
- Buchner, R., Ph. D. Thesis, 1989, Technical University, Wien, Austria.
- Chang, K., Lu, C. and Lin, M. R., 2001, Treatment of volatile organic compounds from polyurethane and epoxy manuractrue by a trickle-bed air biofilter, J. of Bioscience and Bioengineering, 92(2), 126~130.
- Christen, P., Domenech, F., Michelena, G., Auria, R. and Revah, S., 2002, Biofiltration of volatile ethanol using sugar cane bagasse inoculated with *Candida utilis*, J. of Hazardous Materials, B89, 253~265.
- Corsi, R. L. and Seed, L., 1995, Biofiltration of BTEX: Effect of media multiple substrate and dynamic mass loading, In Proc. of 88th Annual Meeting of Air & Waste Assoc., san Antonio ; Paper#95-TA9B.07.
- Corsi, R. L. and Seed, L., 1995, Biofiltration of BTEX: media, substrate, and loadings effects, Environ. Prog., 14, 151~158.
- Cho, K. S., Ryu, H. W. and Lee, N. Y. 2000, Biological deodorization of hydrogen sulfide using porous lava as a carrier of *Thiobacillus thiooxidans*, J. of Biosci. and Bioeng., 90(1), 25~31.

- Chung, Y. C., Huang, C., Tseng, C. P. and Pan, J. R., 2000, Biotreatment of H_2S -and NH_3 -containing waste gases by co-immobilized cells biofilter, *Chemosphere*, 41, 329~336.
- Delhomenie, M. C., Bibeau, L., Bredin, N., Roy, S., Broussau, S., Brzezinski, R., Kugelmass, J. L. and Heitz, M., 2002, Biofiltration of air contaminated with toluene on a compost-based bed, *Advances in Environmental Research*, 6, 239~254.
- Deshusses, M. A., Johnson, C. T. and Leson G. J., 1999, *Air Waste Manage Assoc.*, 49, 2383~2391.
- Deshusses, M. A., 1997, Transient behaviour of biofilters : start-up, carbon balances, and interactions between pollutants, *J. Environ. Eng.*, 563~568.
- Elias, A., Barona, A., Arreguy, A., Rios, J., Aranguiz, I. and Penas, J., 2002, Evaluation of a packing material for the biodegradation of H_2S and product analysis, *Process Biochemistry*, 37, 813~820.
- Ergas, S., Kinney, K., Fuller M. E. and Scow, K., Characterization of a compost biofiltration system degrading dichloromethane, *Biotechnol. and Bioeng.*, 44, 1048~1054.
- Franco, G., Santagostino, G., Lorena, M. and Imbriani, M., 1989, Conjugated serum bile acid concentrations in workers exposed to low doses of toluene and xylene, *Br. J. Med.*, 46, 141~142.
- Fishbein, L., 1985, An overview of environmental and toxicological aspects of aromatic hydrocarbons, *Sci. Total Envir.*, 42, 267~288.
- Gamati, S., Luong, H. T. and Mulchandani, A., 1991, A microbial biosensor for trimethylamine using *Pseudomonas aminovorans* cells, *Biosensors and Bioelectronics*, 6, 125~131
- Geoghengan, D. P., 1997, Effects of unsteady state conditions on the biooxidation of methyl ethyl and methyl isobutyl ketone in continuous flow liquid phase cultures, *Bioproc. Eng.*, 16, 315~322.
- Ha, T. W. and Choi, S. J., 2000, Biofilter technology for odor and VOCs

- elimination, *J. of Environ. Sci.*, 14, 14~23.
- Hong, S. D., Han, H. D., Myung, S. W., Choi, H. S. and Kim, I. H., 2001, The effect of filter media on the biofiltration of air contaminated by toluene, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, 16(6), 603~608.
- Hong, S. D., Myung, S. W., Choi, H. S., Kim, I. H., Lee, H. J. and Koo, B. T., 2000, Experimental study on the biofiltration of toluene gas, *Kor. J. Biotechnol., Bioeng.*, 15(5), 469~473.
- Hwang, S. C. J., Lee, C. M., Lee, H. C. and Pua, H. F., 2003, Biofiltration of waste gases containing both ethyl acetate and toluene using different combinations of bacterial cultures, *J. of Biotechnol.*, 105, 83~94.
- Jorio, H., Bibeau, L., Vie, G. and Heitz, M., 2000, Effects of gas flow rate and inlet concentration on xylene vapors biofiltration performance, *Chem. Eng. J.*, 76, 209~221.
- Kennes, C. and Thalasso, F., 1998, Waste gas biotreatment technology, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72, 303~319.
- Kiared, K., Fundenberger, B., Brzezinski, R., Viel G. and Heitz, M., Biofiltration of air polluted with toluene under steady - state conditions ; experimental observations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36(4), 4719~4725.
- Kim, D. J., Seon, Y. H. and Hwang, K. Y., 1994, *J. Korean Int. Chem. Eng.*, 32, 541
- Kim, I. H. and Choi, H. S., 2002, Engineering analysis of biofilter, *Kor. J. Biotechnol. Bioeng.*, 17(2), 115~120.
- Kim, H. G. and Park, C. S., 2000, Deodorization of H₂S, CH₃SH in soil filter reactors packed with montmorillonites, rice hulls and thickening activated sludge, *J. of KSEE.*, 22(1), 43~52.
- Kirchner, K., Hauk, G. and Rehm, H. J., 1987, Exhaust gas purification using immobilised monocultures (biocatalysts)., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 26, 579-87.
- Lauren O. B., 1973, Odor modification concepts and applications, 12th Annual

- Purdue Air Quality Conference. page
- Lee, S. H., Lee, D. H. and Lee, M. G., 2003, Removal characteristics of benzene in the biofilter packed with scoria, HWAHAK KONGHAK, 41(6), in publication.
- Lee, M. G. and Suh, K. H., 1996, Study on adsorption of heavy metal ions by Cheju scoria, J. of Kor. Environ. Sci. Soc., 5(2), 195~210.
- Leson, G. and Winer, A. M., 1991, Biofiltration: an innovative air pollution control technology for benzene, toluene, xylene emissions, J. of The Air & Waste Manage. Assoc., 41, 1045-1053.
- Liang, Y. L., Quan, X., Chen, J., Chung J. S., Sung, J. Y., Chen, S., Xue, D. and Zhao, Y., 2000, Long-term results of ammonia removal and transformation by biofiltration, J. of Hazardous Materials, B80, 259~269.
- Liu, Y., Quan, X., Sun, Y., Chen, J., Xue, D. and Chung, J. S., 2002, Simultaneous removal of ethyl acetate and toluene in air streams using compost-based biofilters, J. of Hazardous Materials, B95, 199~213.
- Lu, C., Lin, M. R., Lin, J. and Chang, K., 2001, Removal of ethylacetate vapor from waste gases by a trickle-bed air biofilter, J. of Biotechnol., 87(2), 123~130.
- Mackay, D., Shiu, W. and Ma, K., 1995, Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, 4 CRC.
- Makram, T. S., Zhu, X. and Paik, B. C., 1996, Characteristics of trickle bed biofilter for treatment of VOC containing diethyl ether in waste gases, J. of KSEE., 18(12), 1583~1596.
- Maria, E. A., Fermin, P., Richard A. and Sergio, R., Microbiological and kinetic aspects of a biofilter for the removal of toluene from waste gases, Biotechnol. and Bioeng., 63(2), 175~184.
- Martin, H. A., Keuning, S. and Janssen, D. B., 1998, Handbook on

- biodgradation and biological treatment of hazardous organic compounds, Academic Dress, Dordrecht, 2nd ed, p. 3.
- Martin, G. T. and Loehr, R. C., 1996, Effect of periods of non-use on biofilter performance, J. Air and Waste Manage. Assoc., 46, 539~546.
- McNevin, D. and Barford, J., 2000, Biofiltration as an odour abatement strategy, Biochem. Engineer. J., 5, 231~242.
- Mohseni, M. and Allen, D. G., 2000, Biofiltration of mixtures of hydrophilic and hydrophobic volatile organic compounds, Chem. Eng. Sci., 55, 1545~1558
- Namkoong, W., Park, J. S. and Lee, N. S., 2000, Principle and application of iofiltration, J. of KOWREC., 8(1), 60~68.
- Ottengrat, S. P. P., Meesters, J. J., van den Over, A. H. C. and Rozema, H. R., 1986, Bioproc. Eng., 1, 69~69.
- Ottengrat, S. P. P. and van den Oever, A. H. C., 1983, Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter, Biotechnol. and Bioeng., 25, 3089~3102.
- Oyarzun, P., Arancibia, F., Canales, Christian. and Aroca G. E., 2003, Biofiltration of high concentration of hydrogen sulphide using *Thiobacillus thioparus*, Process Biochemistry, 39, 165~170.
- Park, S. J. and Kim, D. S., 1999, A comparison study on the removal of hydrogen sulfide using ceramics as microbial carrier, J. KSWEC., 16(1), 36~45.
- Peter, D. A., Laboratory assessment of biofiltration for fuel-derived VOC emissions control, in Proceeding of the 86th Annual Meeting of the Air and Waste. Mgmt. Assn. Denver, Colorado.
- Pomery, R. D., 1957, U.S. patent, 2793096.
- Ruddy, E. N. and Carroll, L. A., 1993, Select the best VOC control strategy, Chem. Eng. Prog., 89(7), 28~35.
- Sabo, F., 1991, Behandlung von deponiegas im biofilter, Ph. D. Thesis,

- University of Stuttgart, Germany.
- Shareefdeen, Z. and Baltzis, B., Biofiltration of toluene vapor under steady-state and transient conditions : theory and experimental results, Chem. Eng. Sci., 49, 4347~4360.
- Shareefdeen, Z., Baltzis, B., Oh, Y. S. and Bartha, R., Biofiltration of methanol vapor, Biotechnol. and Bioeng., 41, 512~524.
- Sorial, G. A., Smith, F. L., Suidan, M. T., Biswas, P. and Brenner, R. C., 1997, Performance of peat biofilter: impact of the empty bed residence time, temperature and toluene loading, J. of Hazardous Materials, 53, 19~33.
- Tang, H. M. and Hwang, S. J., 1996, Wase gas treatment in biofilters, J. Air & Waste Manage Assoc, 46, 349~354.
- Van Lith, C., Lesson, G. and Michelsen, R., 1997, Evaluation design operation for biofilter, J. Air & Waste Manage Assoc., 47, 37~48.
- Wani, A. H., Branion, R. M. R. and Lau, A. K., 1997, Biofilter: a promising and cost-effective control technology for odors, VOCs and air toxics, J. Environ. Sci. Health A32: 2027-2055.
- Warren, J. S. and Raymond, C. L., 1997, Biofiltration: fundamentals, design and operations principles, and applications, J. of Environ. Eng., 123(6), 538~546.
- Webster, T. S., Devinny, J. S., 1998, Biofiltration, John wiley and Sons, Inc., 653~664.
- Webster, T. S., Devinny, J. S., Torres, E. M. and Basrai, S. S., 1997, Microbial ecosystema in compost and granular activated carbon biofilters, Biotechnol. and Bioeng., 53, 296~303.
- Windsperger, A., Buchner, R. and Stefan, K., 1990, Reinigung l^sungsmittelhaltiger abluft mit biofiltern, Teil 1: Laboruntersuchungen und ergebnisse aus verschiedenen industriezweigen, Staub Reinhaltung der Luft, 50, 465~470.

- Winer, M., 1991, Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41(8), 1045.
- Yang, Y., and Allen E. R., Biofiltration control of hydrogen sulfide. 1. design and operation parameters, *J. of The Air & waste Manage. Assoc.*, 44, 863~868.
- Yoon, I. K. and Park, C. H., 2001, Effects of temperature and incoming concentrations on the removal of volatile organic compounds in a biofilter packed with peat, *Kor. J. of Biotechnol. Bioeng.*, 16(3), 281~285.
- Yoon, I. K., Park, S. K., Jung, S. J. and Park, C. H., 2002, Effects of temperature and input rate on the removal of volatile organic compounds in a compost-biofilter, *J. of KSEE*, 24(1), 89~97.
- Yoon, I. K. and Park, C. H., 2000, Degradation of volatile organic compound mixtures using a biofiltration system, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, 15(5), 501~506.
- Zhang. L., 1991, Research on practical application of peat biofilter in fields and microbial analysis inhabiting peat, Ph. D. Thesis, Tokyo Institute of Technology, Tokyo.
- Zhou, Q., Huang, Y. L., Tseng, D. H., Shim, H. and Yang, S.T., A trickling fibrous-bed bioreactor for biofiltration of benzene in air, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73, 359~368.

감사의 글

대학원 생활 2년을 마감하면서 무엇인가를 성취했다는 기쁨보다 아쉬움과 부족함, 그리고 미안함이 마음을 무겁게 합니다. 이러한 마음을 감사의 글로써 감히 전하고자 합니다.

우선 본 논문이 완성될 수 있도록 염려와 사랑으로 지도해 주신 감상규 교수님의 은혜에 깊은 감사 드립니다. 그리고 논문 심사과정에 많은 조언과 세심한 검토를 해주신 허철구 교수님과 조은일 교수님, 깊은 관심과 많은 가르침을 주신 오윤근 교수님, 허목 교수님, 이기호 교수님, 이용두 교수님께 감사 드립니다. 그리고 멀리 부산에 계시지만 항상 저의 부족함을 일깨워 주어 제가 나태하지 않도록 지도해 주신 이민규 교수님께 감사의 마음을 전합니다.

대학원 생활동안 실험실에서 같이 고생하고 싫은 소리를 해도 잘 받아준 유경이와 학부 공부하랴 실험하랴 몸이 두개라도 모자란 세호에게 지금 어렵고 힘든 상황이 밑거름이 되어 좀더 발전할 수 있는 계기가 되었으면 합니다. 그리고 언제나 저에게 든든한 버팀목이 되주신 병철이형에게 이선이 누나와 애기들과 더불어 좋은 일들만 생기길 바라는 마음으로 고마운 마음을 대신합니다. 또한 대경이형, 상희 누님, 논문 쓰느라 고생한 대준, 김수미, 태권, 성수형, 그리고 다음에 더 낫은 모습으로 보게될 기석, 경자, 정화에게도 감사의 마음을 전합니다. 같은 곳에 있진 않지만 항상 열심히 하고 많은 것을 가르쳐준 이민규 교수님 연구실의 정인선배, 수용선배, 진관, 정두 그 외 후배님들에게 감사 합니다.

그리고 항상 가까운 곳에서 같이 염려해주고 기뻐해준 희준이형, 경미, 양수미, 지용, 경훈이형, 광민이형, 현기형에게 항상 고마운 마음을 간직하고 있겠다고 전해 드립니다.

정훈, 성은 그 외 내 소중한 친구들에게 그동안 고마웠다고 앞으로도 우리들 우정 변치 말자고 말해주고 싶습니다. 고맙다는 말과함께...

마지막으로 제가 힘들어도 버티어 낼 수 있게 도와주신 우리 가족들..... 정말로 고맙고 사랑합니다.