

[생물화학심포지움]

VOC 처리를 위한 Biofilter 개발 원리 및 상업화

(2004년 7월 26일(월) 16:40~17:20)

이 은 영

(경성대학교)

VOC 처리를 위한 Biofilter 개발 원리 및 상업화

^{1,2}이은열.^{2,3}황재웅.⁴강염석.⁴문철연.^{2,4}박성훈

¹경성대학교 공과대학 식품공학과;

²에코바이오젠(주); ³서울대학교 응용화학부;

⁴부산대학교 공과대학 화학공학과

Principle and Commercialization of Biofilter for Treatment of Volatile Organic Compounds

E. Y. Lee^{1,2}, J. W. Hwang^{2,3}, Y. S. Kang⁴, C. H. Moon⁴, S. Park^{2,4}

¹Dept. of Food Sci. & Technol., Kyungsung Univ.;

²EcoBiogen Co.; ³School of Chem. Eng., Seoul Nat'l Univ.;

⁴Dept. Chem Eng., Pusan Nat'l Univ.

Abstract

Styrene as volatile organic compounds(VOC) has come under strict regulatory control as they cause serious health and environmental problems. Biofiltration offers a number of economical and environmental advantages over conventional technologies, such as incineration, catalytic adsorption, and chemical scrubbing. In this presentation, recent progresses on the development of lab-scale biofilter for the treatment of gas-phase styrene are reviewed. The potentials of commercialization of biofilter systems are also discussed.

Key words : Biofilter, biofiltration, styrene, volatile organic compound(VOC)

1. 서론

휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOC)은 성층권의 오존파괴, 지구온난화, 광화학스모그의 원인물질일 뿐만 아니라 암을 유발하는 유해물질이기도 하다. 또한 대기 중 악취물질로서 환경 및 건강에 영향을 초래하기 때문에 근래에 많은 민원을 야기하고 있다(Table 1; 1). 환경부는 1999년 수도권 대기환경 규제지역 내 VOC 배출시설에 대한 규제를 시작하여 석유 화학제품 제조업과 저유소에 대해 배출억제 및 방지시설을 1999년말까지 설치 완료하도록 권고하였고(2), 2000년말까지 유기용제 및 페인트제조업을 비롯하여 자동차 제조업 등 7개 업종의 약 2,300여 업체에서 VOC 배출억제 및 방지시설을 설치 완료하도록 하였다(Table 2).

Table 1. 유해 대기오염물질의 인체영향 (1)

CAS 번호	유해물질	급·만성 위해	증상
71432	Benzene	·흡기, 섭취, 피부 흡수시 극히 위험 ·피부, 눈, 코, 목에 피해 ·가열 분해시 유독가스 방출 ·발암물질	·노출시, 구토, 의식불명, 중추신경 장애, 현기증, 가슴압박, 졸음, 빠른맥박, 화학적 폐렴, 죽음에 대한 공포, 무호흡, 시각장애, 흥분, 피로, 요통, 뇌, 심막, 비노기, 점막 등에서 출혈, 정각장애, 염색체 변이. ·피부의 부종, 혈액변화, 내장염증, 백내장, 태아독성 등이 보고됨. ·무기력, 무신소증, 골수장애, 가쁜호흡, 시각장애, 체중감소, 식욕 부진, 신경쇠약, 소변변색, 간장, 신장장애, 적, 백혈구 감소, 백혈병, 암막, 결막 출혈.
108907	Chlorobenzene	·흡기, 섭취, 피부 흡수시 위해 ·강한 마취성 ·가열 분해시, HCl가스 등 유해가스 방출	·노출시 구역질, 현기증, 두통, 간장 및 신장 피해. ·중추신경장애, 피부염증, 피부염, 피부화상, 졸음, 청색증, 사지의 경련수축, 의식불명
67663	Chloroform	·흡기, 섭취, 피부 흡수시 유독 ·자극성이며, 가열분해시 HCl, CO, 염소, Phosgene 등 유독혼연 발생	·노출시, 구역질, 구토, 눈, 피부염, 무의식 사망을 야기. ·졸음, 현기증, 두통, 마취, 결막염 등 보고 ·중추신경, 호흡기, 소화기능 장애. ·간장 확대, 심장 장애, 복통, 피로, 간의괴사, 상기도 염증, 신경장애. ·흡기시 환각, 희미한 의식, 위장장애, 동공 팽창, 안압 감소, 점막에 염증, 반사작용마비, 감각기능 마비, 심장기능 마비. ·고농도 흡기시 자혈암, 심근경색, 호흡기 압박, 통제불능한 고체온. ·눈 접촉시 즉시 고통, 눈물, 결막 충혈 및 각막 표피 상해 ·만성적으로는 황달, 간장 및 신경장애
100414	Ethylbenzene	·자극성, 최루성, 흡기, 섭취, 피부 접촉시 위해 ·고농도에서 마취성	·노출시, 피부의 염증, 흉조, 코, 목, 눈에 염증. ·최루, 결막염, 각막파괴, 피부염, 졸음, 마취, 가슴압박.
100425	Styrene	·자극성이며, 고농도시 졸도 ·가열분해시 매운 연기 방출	·허약, 눈, 점막에 염증, 결막염, 중추신경 장애, 졸림, 식욕상실, 구역질, 구토, 피부염, 고농도시 졸도
108883	Toluene	·독성이며 자극성 ·흡기, 섭취, 피부흡수시 유독 ·가열분해시 유독가스 방출	·눈에 자극성이며 눈동자 확대, 피로 취기, 시각장애, 충혈, 현기증, 두통, 구역질, 정신혼란, 혈액질환, 피부염, 무기력, 환각, 지각장애, 고농도에서 졸도, 중추신경장애, 골수이상, 빈혈, 백혈증, 식욕감소, 반응시간 감소, 모든 기관에 충혈, 심장, 간장의 괴사. ·간장 확대, 정상출혈, 비응집 혈액, 허약구토, 가슴압박, 시력장애, 경련, 알고 빠른 호흡, 마비, 무의식, 신장, 간장장애, 피부염증, 갈라짐, 졸음, 초조, 복부 출혈 사망. ·심장 압박, 불면, 걸음걸이 이상, 자아상실, 흥분, 피부 및 수족의 무감각, 높은 소변의 pH, 콧물분비, 급속내, 고농도시 마비, 심장에 민감, 치명적, 폐수종, 설사, 폐렴, 결막염.
95476	o-Xylene	·자극성이며, 섭취시 유독 ·고농도시 졸도	·두통, 현기증, 피부, 눈에 염증, 심한 기침, 호흡기 압박, 폐수종, 구역질, 구토, 경련, 가사, 간장 및 신장 장애
108383	m-Xylene	·자극성이며, 섭취시 유독 ·고농도시 졸도	·두통, 현기증, 피부, 눈에 염증, 심한 기침, 호흡기 압박, 폐수종, 구역질, 구토, 경련, 가사, 간장 및 신장 장애
106423	p-Xylene	·자극성이며, 섭취시 유독 ·고농도시 졸도	·두통, 현기증, 피부, 눈에 염증, 심한 기침, 호흡기 압박, 폐수종, 구역질, 구토, 경련, 가사, 간장 및 신장 장애

Table 2. Regulation of odorous compounds in Korea (2)

측정 방법	배출 허용 기준		
직접 관능법	악취도 2도 이하		
공기 회석 관능법	가. 배출구 (1) 공업지역내의 사업장 : 회석배율 1,000이하 (2) 기타지역내의 사업장 : 회석비율 500이하		
	나. 부지경계선 (1) 공업지역내의 사업장 : 회석배율 20이하 (2) 기타지역내의 사업장 : 회석배율 15이하		
기기분석법	악취물질	공업지역안의 사업장	기타지역안의 사업장
	암모니아	2 ppm이하	1 ppm이하
	메칠메르캡탄	0.004 ppm이하	0.002 ppm이하
	황화수소	0.06 ppm이하	0.02 ppm이하
	황화메틸	0.05 ppm이하	0.01 ppm이하
	이황화메틸	0.03 ppm이하	0.009 ppm이하
	트리메틸아민	0.02 ppm이하	0.005 ppm이하
	아세트알데히드 스티렌	0.1 ppm이하 0.8 ppm이하	0.05 ppm이하 0.4 ppm이하

지금까지 사용되고 있는 VOC 처리방법으로는 cooling tower를 이용한 응축법 (condensation), 활성탄에 의한 흡착법(adsorption), 산·알칼리 용액에 의한 흡수법 (absorption), 고온이나 촉매를 이용한 연소법(incineration) 등 물리·화학적 방법이 대부분이었다. 그러나 이러한 방법은 일반적으로 설치비가 비싸고 운전비용이 과다하며 2차 환경 오염물질을 유발시키는 단점을 가지고 있다. 이에 반해 생물학적 방법은 운전비 및 설치비가 저렴한 편이며, 미생물을 이용하여 VOC 물질을 무해한 최종대사산물로 분해하기 때문에 2차 오염물질의 생성이 없는 환경 친화적인 방법이다(3). 본 발표에서는 VOC 등의 폐가스 처리를 위한 바이오필터의 원리와 상업화 사례를 분석함으로써 VOC 처리용 바이오필터의 발전 가능성을 평가하고자 하였다.

2. Biofiltration 이론

2-1. 폐가스에 대한 생물학적 처리의 필요성

환경부의 VOC를 포함한 폐가스에 대한 규제가 강화되자 경제적으로 폐가스를

처리할 수 있는 기술개발의 필요성이 증가하게 되었다. 폐가스를 제거하기 위한 기존의 물리·화학적 방법들은 여러 가지 문제점을 가지고 있다. 예를 들면 가장 폭 넓게 사용되는 열소각은 700 °C~1400 °C에서 운전하므로 설비비 뿐만 아니라 운영비가 많이 들며, CO, CO₂, NO_x와 같은 제 2차 오염물질이 발생된다. 활성탄을 사용한 흡착 제거방법은 낮은 농도의 오염물질을 포함하는 폐가스 처리에서 특히 높은 처리효율을 보이지만, 오염물질이 파괴되는 것이 아니라 흡착되기 때문에 흡착제를 재처리하거나 재생해야하는 단점이 있다. Biofiltration은 VOC를 포함하는 여러 가지 폐가스 처리가 가능한 대안기술로서 생물학적으로 분해가능한 물질이 처리대상이 되며, 저농도·고풍량의 처리에 적합한 방법이다(Fig. 1; 4-6).

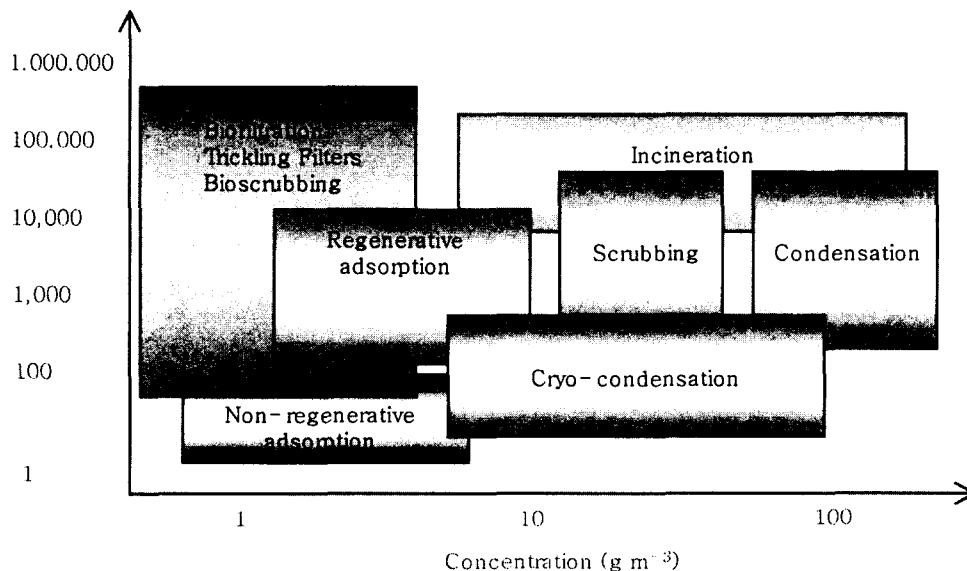


Figure 1. Application of various air pollution control technologies based on air flow rates and concentrations to be treated (Biofiltration for air pollution control).

1920년대 초반에 폐수에서 발생하는 H₂S를 제거하기 위하여 처음으로 생물학적 처리 방법이 사용되었으며, 1970년 초반 독일과 네델란드에서는 biofiltration이 악취제거에 상업적으로 가장 유용한 기술이라는 것을 보여주었다(5). 1980년대부터 유독성 악취가스에 대한 생물학적 처리방법이 관심을 받게 되었으며, 그 이후로 여러 가지 산업현장에서 발생하는 VOC 가스를 처리하거나 환경개선의 방편으로 생물학적 처리방법의 적용 범위가 확장되고 있다.

2-2. 생물학적 처리 공정

생물학적 가스 처리 기술은 미생물을 이용하여 공기 중에 함유되어 있는 유해물

질을 이산화탄소, 물 등의 무해한 물질로 전환시키는 방법을 말한다. 오염물질은 담체의 바이오필름 속으로 흡수되고, 이 흡수된 오염물질을 미생물들의 대사과정을 이용하여 분해시키는 것이 기본원리이다(Fig. 2). VOC에 대한 미생물의 분해작용은 주로 효소의 산화·환원·가수분해반응 등을 이용하여 오염물질을 이산화탄소, 물 그리고 유기 biomass로 전환시킨다. 유입되는 가스상의 오염물질은 유기물질 또는 무기물질로 주로 미생물이 성장하는데 필요한 에너지원이나 탄소원으로 사용된다. 일반적으로 적용이 잘되는 가스상의 물질은 분자량이 작으며 물에 대한 용해도가 높은 단일결합구조의 물질이다. 복잡한 구조의 물질인 경우 분해에 많은 에너지를 필요로 하며 미생물에 의해 분해 자체가 불가능한 경우도 있다. 알콜류, 알데히드류, 케톤류 그리고 간단한 방향족화합물 같은 유기물질과 황화수소와 암모니아 같은 무기물질은 생물학적으로 분해가 용이하다.

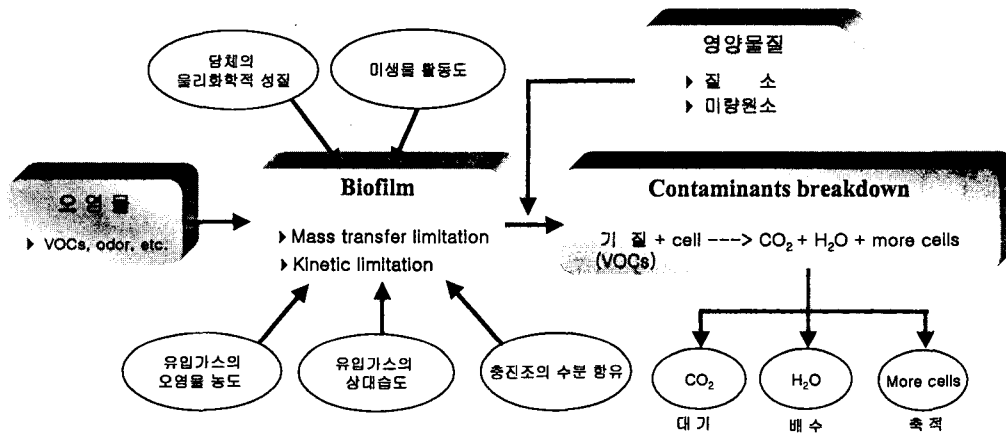


Figure 2. Basic principle and internal mechanism of biofilter (Biofiltration for air pollution control).

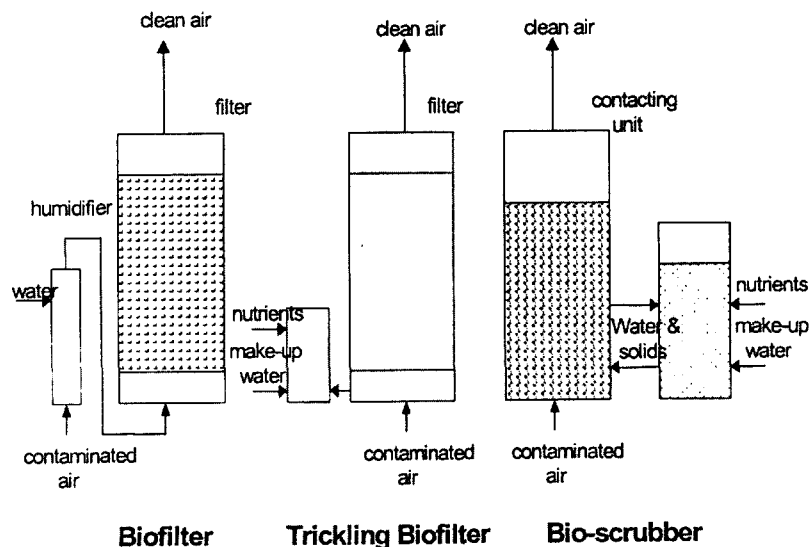


Figure 3. Schematics of three categories of bioreactor systems for VOC treatment.

Table 3. Relative advantages and disadvantages of bioreactor systems for VOC treatment

Biofilter	Trickling biofilter	Bioscrubber
<i>Advantages</i>		
Simple operation	Simple operation	Good process control possible
Low investment costs	Low investment costs	Suitable for highly contaminated waste air
Low running costs	Low running costs	Suitable for process modelling
Degradation of less water soluble pollutants	Suitable for moderately contaminated waste air	High operational stability
Suitable for reduction of odorous pollutants	Ability to add nutrients	Ability to add nutrients
<i>Disadvantages</i>		
Low waste-air volumetric flow rate	Limited process control	High investment cost
Only low pollutant concentration	Channeling can be a problem	High running costs
Channeling of air flow is normal	Limit service life of filter bed	Production of excess biomass disposal of water
Limited service life of filter bed	Excess biomass not disposable	Possible plugging in adsorption stage
Excess biomass not disposable		

생물학적으로 폐가스상의 오염물질을 처리하는 방법으로는 biofilter, biotrickling filter, bioscrubber가 있다(Fig. 3; Table 3). Biofilter는 생물학적 처리 방법 중 가장 오래된 방법으로, 고체 충전 담체에 붙어있는 활성 미생물 층으로 폐가스가 통과되면서 오염물질이 gas 상에서 biofilm으로 이동되어 산화된 후 결과적으로 CO₂, H₂O, biomass로 전환되게 된다(7). Biofilter의 기본 구성은 packed bed reactor로 가습장치 및 분무장치에 의한 습도 유지, heater에 의한 온도 유지가 가능하고, 형태에 따라 개방형(open type)과 폐쇄형(closed type)으로 나뉘어진다. Filter media는 자연 담체(e.g., compost, soil, wood chip, bark)나 합성 담체(e.g., porous ceramic pellets, polyurethane foam cube)를 주로 사용한다(8).

Biotrickling filter는 biofilter와 유사하며 영양분이 포함된 액을 계속적으로 공급하면서 운전하는 반응기 시스템이다. 미생물은 담체에 붙어서 자라게 되고, 흐르는 액 속에서 부유하기도 한다. 계속적으로 순환되는 액상을 이용하여 영양분 농도나 반응 조건들

을 제어할 수 있으며, 반응기 내부에 미생물들이 고농도로 성장할 수 있어 반응기 부피당 처리효율을 높일 수 있다. Biotrickling filter의 단점은 packing media의 낮은 비표면적을 들 수 있는데 이는 물에 잘 녹지 않는 물질의 처리에 어려움을 줄 수 있다. 또한 충분한 영양분 공급에 따른 미생물 과성장의 결과로 나타나는 clogging은 여러가지 문제점을 일으키게 되고(9), 폐가스 처리의 결과로 생성되는 폐수의 처리 역시 문제가 된다.

Bioscrubber 반응기는 두 부분으로 나누어져 있는데, 첫 번째 반응기에서는 미생물이 포함되어 있거나, 또는 포함되어 있지 않은 liquid를 내부 충전층에 분사해서 폐가스와 접촉시켜 액체로 흡수시킨다. 액체로 흡수된 오염물질은 활성 슬러지나 생물막이 고정된 bioreactor로 이동되어 분해가 일어나게 되고, 물은 다시 재 순환되어 분사된다(10). Bioscrubber의 장점은 영양분, pH를 조절할 수 있으나, biotrickling filter와 같이 낮은 기·액 접촉면을 가진다는 단점이 있다.

2-3. 반응기 내 미생물 과도성장 제어

Biotrickling filter 등의 biofilter 시스템 운전에서 흔히 발생하는 문제 중 하나는 미생물의 과도성장과 이로 인한 막힘(clogging) 현상이다. 미생물의 과도한 축적은 충전층 내의 유효기공, 체류시간, 단위 체적당 기·액 접촉면적을 감소시키게 된다. 더 나아가 미생물 과도성장은 압력손실을 증대시키고 편류현상을 가져오며 오염처리효율을 급격하게 떨어뜨리게 되어 폐가스를 처리하는데 있어 biofilter의 상업화를 방해하는 주요 요인이 된다(9, 11).

Biotrickling filter의 장기 운전을 위해 clogging을 방지하거나 과도한 미생물을 제거하는 방법이 제시되고 있다. 미생물 성장을 억제하기 위해서 영양분을 제어하는 방법(12, 13), 공급되는 배지에 sodium chloride를 고농도로 유지시켜 주는 방법 등이 연구된 바 있다(14). 그러나 영양분 결핍에 의한 미생물 성장 제어는 대개 미생물의 활성을 떨어뜨려 오염물의 분해능을 감소시키므로 큰 부피의 반응기가 필요하게 되고, 이로 인해 설비비가 증가하게 되는 단점을 가지게 된다. 간헐적인 폐가스의 공급으로 미생물의 성장을 제어하는 방법은 biomass를 감소시키기는 하였지만, 연속적인 처리를 위해서는 적어도 두 대의 반응기가 필요하므로 경제적으로 불리한 점이 있었다(15). 또한 biomass 축적을 제어하기 위해 원생동물을 이용하여 박테리아를 포식하는 방법도 보고 되었다(16). 원생동물의 도입은 낮은 biomass 축적을 가져왔고 탄소의 광화(鑛化)작용을 증가시킬 수 있었으나, 원생동물의 적절한 유지가 어려운 문제였다.

Biotrickling filter에서 과도성장한 미생물의 제거를 위한 물리적 방법으로 반응기의 역세척법이나 주기적인 충전물 교반법 등이 제안되었다(17, 18). 툴루엔을 처리하는 biotrickling filter를 물로 자주 역세척 시킴으로서 안정적인 운전 결과를 보여주었으나, 역세척시 내부 충전물을 유동시켜야 하므로 높은 유속의 liquid 흐름이 필요하고 충전물

을 쉽게 유동시키기 위하여 반응기 부피보다 약 40% 더 큰 공간을 필요로 하는 문제 등이 있었다.

3. Lab-scale biofilter를 이용한 Styrene 처리

3-1. Styrene

Biofilter를 이용한 분해 대상이 되는 대표적인 VOC 물질로는 acrylonitrile, diethylether, dichloromethane, styrene, toluene 등이 있다. 이 중 styrene 은 무색의 맑은 액체로 vinylbenzene 또는 phenylethylene이라고도 하며 증기압은 20 °C에서 4.5 mmHg, 30 °C에서 8.21 mmHg이며 휘발성이 있고 물에 잘 녹지 않는 물질로 대기 중에서 매우 반응이 빨라 쉽게 hydroxyl radicals이나 ozone과 반응을 한다(Table 4). Styrene은 ozone에 의해 쉽게 산화되는 과정을 거쳐 formaldehyde, benzaldehyde, benzoic acid 등을 생성하고, ozone에 의한 styrene의 반감기는 9시간 정도로 추측된다. 동물 및 사람의 styrene 흡수는 비교적 빠르고 전신에 넓게 분포되는데 주로 지방조직에 저장되어 천천히 제거되므로 장기간 반복해서 폭로될 경우 생체내 축적이 이루어지고 이는 주로 7, 8-epoxide로 생체 변환되어 독성을 일으키게 된다.

3-2. 활성 슬러지를 생축매로 이용한 styrene 처리

기상의 styrene을 처리하기 위한 활성 슬러지를 이용한 biofilter system은 크릴로 상, 중, 하단의 3단으로 구성하였으며, 높이 130 cm, 내경 9 cm이며 충전층의 높이는 75 cm이었다. 30 cm 간격으로 각단에 sampling port 4개를 장착하여 유입 및 유출 농도를 측정할 수 있도록 하였다. 반응기 온도는 water jacket를 이용하여 30°C로 유지하였다. 충전용 담체로서 compost와 polyurethane을 50:50 부피비로 사용하였고, pH 완충작용을 위해 perlite를 5%(w/w) 첨가하였다. Styrene 제조 공장의 폐수처리장에서 활성 슬러지를 채취하여 충전용 담체에 함께 첨가하였다. 48시간 styrene에 순치시킨 활성오니를 운전 초기 충전용 담체와 함께 반응기 내에 접종함으로써 start-up기간을 24시간 이내로 단축할 수 있었다. Biofilter의 처리능력과 장기운전을 위한 최적 조건을 도출하기 위해 Table 5와 같은 순서와 조건으로 lab-scale 실험을 행하였다.

Biofilter의 장기운전시 발생하기 쉬운 영양원 고갈현상을 해결하기 위해 유입 오염물질에 대한 질소원의 소모량을 정량적으로 도출하였다. 본 반응기의 경우 운전 15일째부터 반응기 내에 질소원 고갈 현상이 발생하였다(Fig. 4). 정량적인 분석결과 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 N-source 1 mol 당 56 mol의 styrene이 제거되는 것을 알 수 있었다.

Biofilter내의 질소원 고갈 현상은 장기간 운전 시 가장 중요한 key point가 되는 것을 확인할 수 있었으며(Fig. 5), 이러한 원인은 주로 compost내에 존재하는 수용성 질소원(soluble nitrogen)의 용출 속도와 깊은 연관이 있는 것으로 판단된다. 따라서 충전용 담체 선택시 이 점을 깊이 고려해야 됨을 알 수가 있다.

Table 4. Chemical and physical properties of styrene (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, U.S. Department of Health and Human Services)

Synonyms	Cinnamene, cinnamenol, cinnamol, ethenylbenzene, monotryrene, phentylene, phenlethene, phylethylene, styrole, styrolene, styron, styropol, styropor, vinylbenzene, vinylbenzol			
Chemical Abstracts Registry Number	100-42-5			
Molecular Formula	C ₆ H ₅ CH=CH ₂			
Molecular weight	104.16			
Ambient state	Colorless volatile liquid			
Boiling point (760mmHg)	145.2°C (293.4°F)			
Freezing point	-30.6°C (-23.1°F)			
Density	0.9018 g/cm ³ (25°C)			
Solubility	Soluble in ethyl ether, benzene, methanol, toluene, ethanol, acetone, n-heptane, carbon tetrachloride, carbon disulfide; slightly soluble in water (about 25mg/100g water at 25°C)			
Falmmable (explosive) limits	1.1 ~ 6.1% by volume in air			
Flashpoint	34.4°C (94°F) tag closed cup 36.7°C (98°F) tag open cup			
Autoignition temperature	490°C (914°F)			
Vapor pressure	°F	°C	mm Hg	KPa
	50	(10)	2.34	(0.31)
	68	(20)	4.50	(0.60)
	77	(25)	6.45	(0.86)
	86	(30)	8.21	(1.09)
104	(40)	14.30	(1.91)	
Concentration in satureated Air	8,500 ppm (25°C)			
Odor threshold	0.05 ~ 0.15ppm			
Conversion factor (25°C, 760mm Hg)	1ppm = 4.26 mg/m ³			
	1mg/m ³ = 0.235 ppm			

정상상태에서의 본 반응기의 동력학적 거동을 관찰하였다. 같은 유입 부하량에 대하여 styrene의 농도가 높고, 공탑속도가 높을 때 반응기의 제거율이 높았고, 유입 부하량 1.236 kg-C / m³.day 이하에서는 공탑속도의 변화와는 무관하게 제거율 95 % 이상을 유지할 수 있었다(Fig. 6). 또한 유입 styrene 농도 400 ppm_v이상에서는 styrene

의 고농도로 인한 독성이 반응기에 저해현상을 주는 것으로 나타났다.

Table 5. Operation procedure and condition

Phase	Purpose	Period (day)	C ₀ (ppm _v)*	EBRT (sec)**
1	·Biofilter start-up	0 ~ 30	20 ~ 160	90
2	·Nutrient effect test	30 ~ 65	160, 80	90
3	·Steady-state performance test	68 ~ 74	25 ~ 400	20 ~ 60
	- Effects of the volumetric loading rate on styrene elimination capacity.			
	- Effect of the temperature (15 °C ~ 40 °C) on styrene elimination capacity.			
4	·Shut-down for one week	74 ~ 81	-	-
5	·Recovery after shut-down	82 ~ 89	160	90
6	·Biofilter operation after sludge addition	90 ~ 100	50 ~ 200	30 ~ 45
7	·Steady-state performance test after 2X sludge addition	101 ~ 102	50 ~ 600	20 ~ 60
	- Styrene conc. profile along the height of the filter bed			
	- Effects of the volumetric loading rate on styrene elimination capacity.			

* Inlet concentration of styrene

** Empty bed residence time

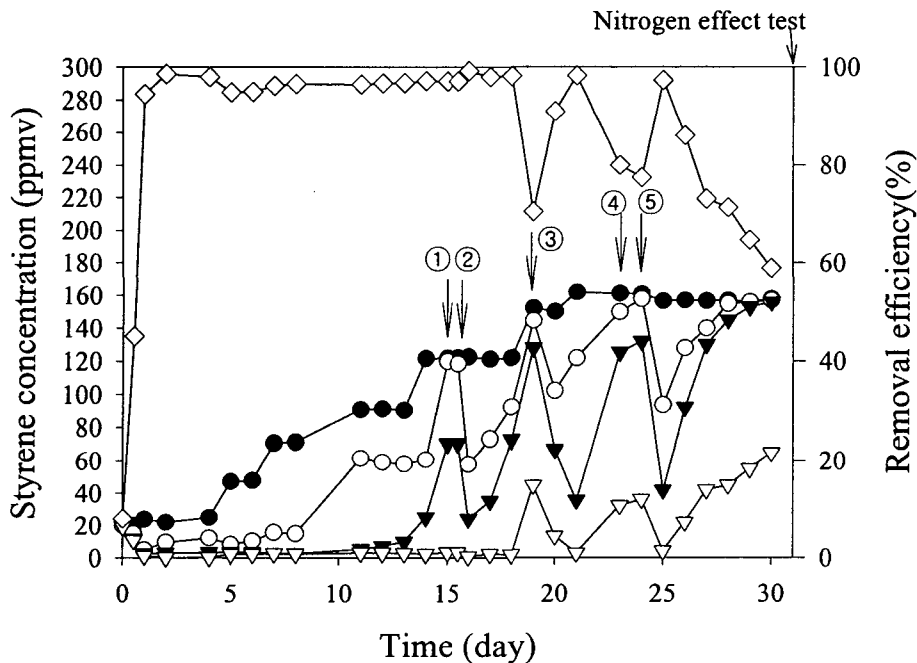


Figure 4. Time course profile of biofilter operation. Styrene concentration were measured at inlet (●), port #1 (○), port #2 (▼), port #3 (▽). Removal efficiency (◇) was determined based on inlet and outlet concentration. The numbers ① ~ ⑤ represent nutrient additions.

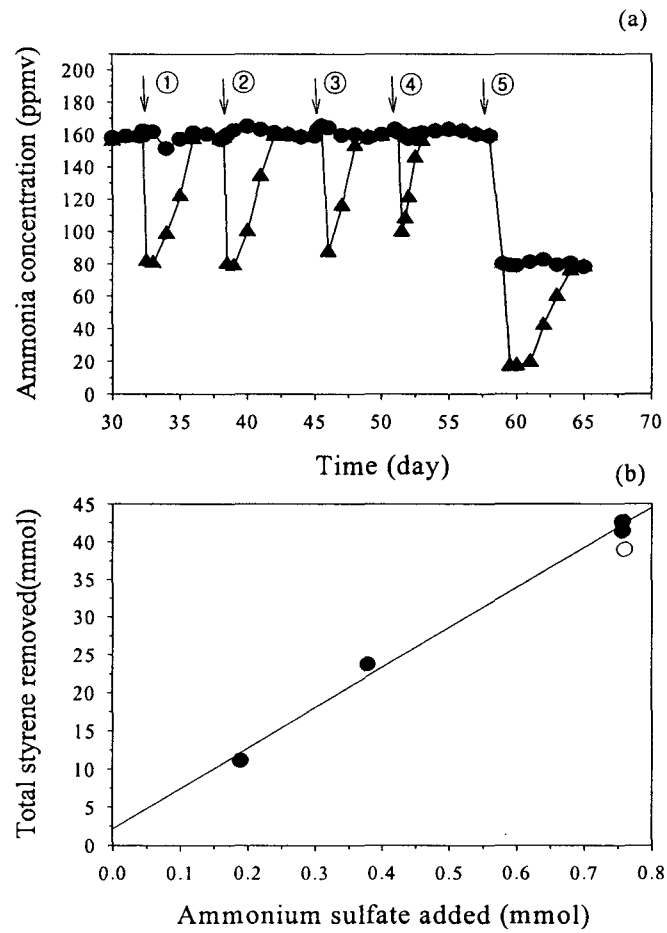


Figure 5. Effect of nitrogen addition on styrene degradation. (a) variation inlet (●) and outlet (▲) styrene concentrations. Ammonium solution was added repeatedly at ① ~ ⑤. (b) Carbon removal vs. ammonium sulfate addition. Symbols: (●), 160 ppm_v; (○), 80 ppm_v.

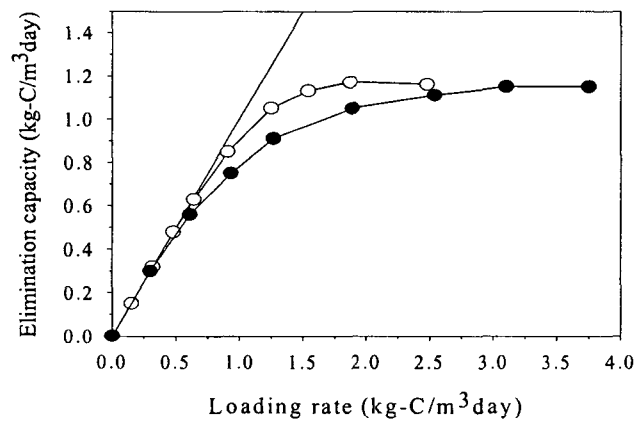


Figure 6. Effect of loading rate on elimination capacity at EBRT of 30 sec (●) and 60 sec (○).

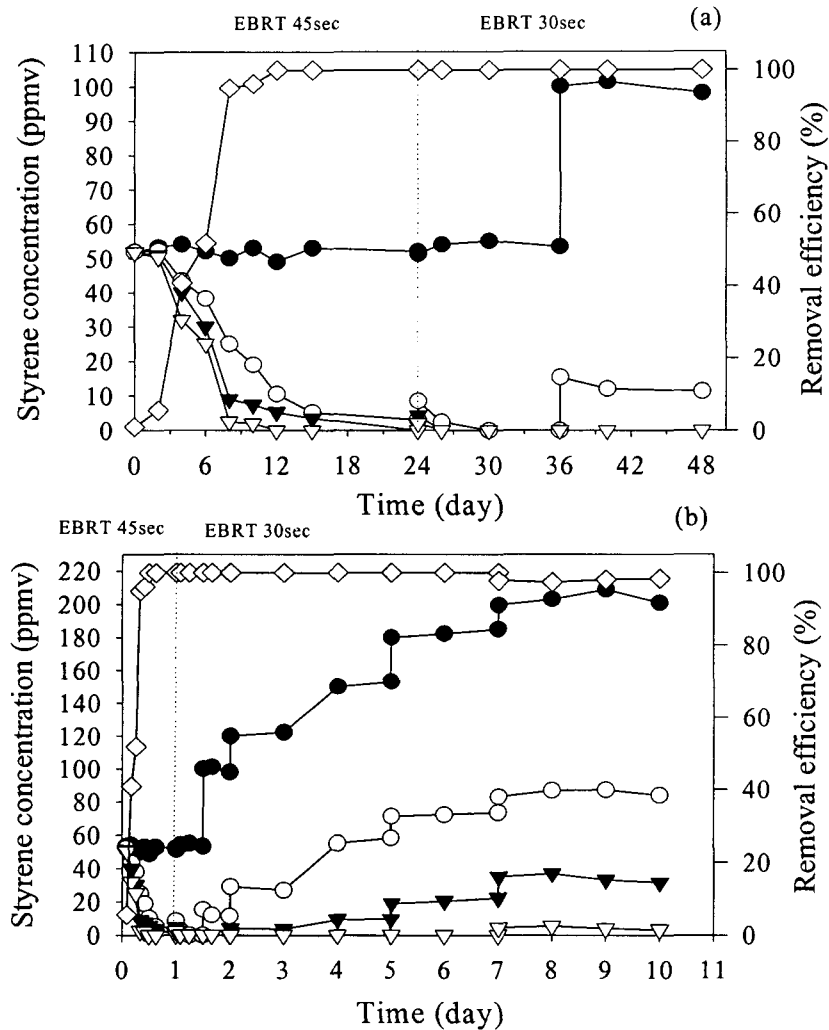


Figure 7. Biofilter operation after 2X sludge addition. (a) Start-up (b) Time course profile for 10 days. Styrene concentration were measured at inlet (●), sample port #1 (○), sample port #2 (▼), and sample port #3 (▽), sample 4; Removal efficiency (◇) was determined based on inlet and outlet concentrations.

슬러지 첨가량에 따른 biofilter의 분해능 변화를 관찰하였다(Fig. 7). 2배의 슬러지 첨가의 경우 제거속도가 $2.1 \text{ kg-C/m}^3\cdot\text{day}$ 에서 $4.73 \text{ kg-C/m}^3\cdot\text{day}$ 로 약 2배 증가한 것을 볼 수가 있었다. 이것은 반응기내 미생물의 양이 biofilter의 분해능에 결정적으로 기여하고 있음을 말해주는 것이다.

본 반응기의 최대 제거속도(EC_{max})는 공탑속도 30초에서 $3.12 \text{ kg-C/m}^3\cdot\text{day}$ 이었으며 완전제거속도($EC_{critical}$)는 $2.27 \text{ kg-C/m}^3\cdot\text{day}$ 이었다. 또한 공탑속도 30초에서 유입 styrene의 농도 200 ppm_v까지를 제거율 90 %이상으로 분해할 수 있었다. 100일 동안의 운전과정 중 압력손실은 전혀 일어나지 않았고, polyurethane이 bulking agent로서

매우 우수한 역할을 하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 본 반응기에 bulking agent로 사용된 polyurethane의 경우 다른 유기, 무기 물질가 비교하였을 경우 가격이 비싸므로 우수하고 값싼 media의 개발이 필요할 것으로 판단된다. 또한 침출수의 pH 변화도 5-7을 계속 유지하여 pH 변화에 따른 문제는 발생하지 않았다.

Table 6. Operational procedure and conditions of biotrickling filter

Period (day)	Inlet conc. (ppmv)	EBRT ^a (sec)	Medium circulation rate (ml/min)	note
0 ~ 15	50	40	3.2	Start-up and stabilization
15 ~ 35	50 ~ 700	10 ~ 70	3.2	Change loading and gas flow direction
35 ~ 45	400	40	3.2	Clogging removal test

^a Empty bed residence time

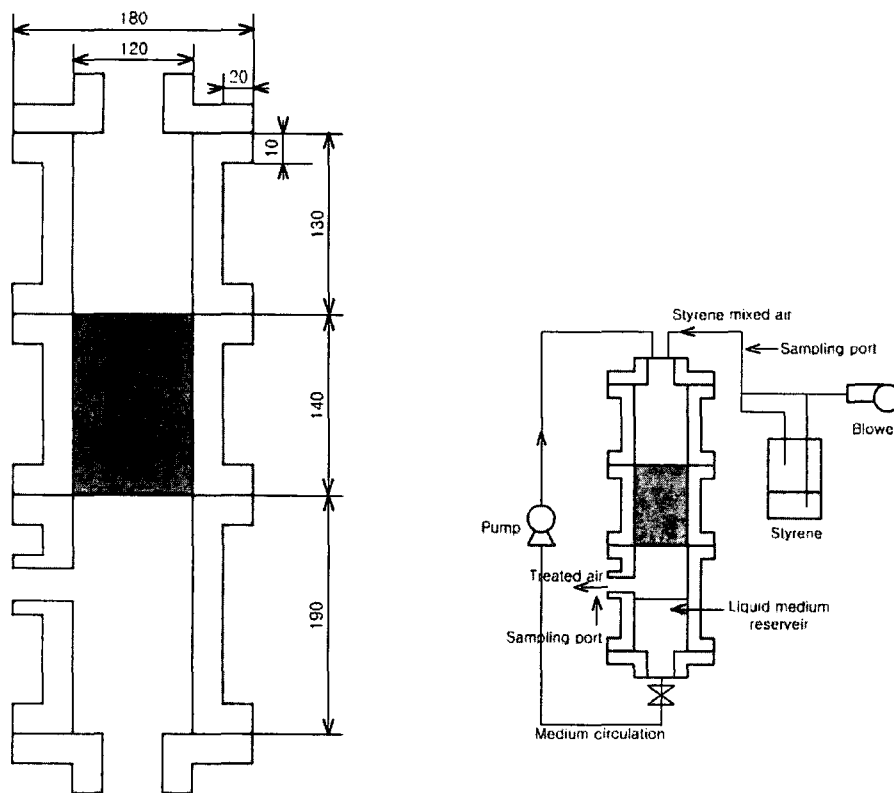


Figure 8. Schematic diagram of biotrickling filter for treatment of styrene.

3-3. PU form을 담체로 사용한 lab-scale biotrickling filter

PU form을 담체로 사용하고 styrene 분해능이 우수한 *Pseudomonas putida* SN-1을 이용한 biotrickling filter의 운전 순서와 조건을 Table 6에 나타내었다(Fig. 8). 반응기가 정상적으로 운전되기 위해서는 충전담체에 미생물이 충분히 부착되어야 한다. 그러기 위해서 반응기에 미생물을 접종한 후 LB broth 배지를 연속적으로 공급하여 15일간 packing material에 biofilm이 형성되도록 유도하였다. 다른 충전 담체에 비해 높은 비표면적을 가진 PU foam을 충전 담체로 사용하였다. 반응기가 안정이 되고 난 후 15~45일 기간동안 다양한 조건에서 반응기 효율과 E.C.(elimination capacity), 그리고 clogging 제거 실험을 수행하였다. Loading rate 변화 실험은 기체와 액체는 같은 방향으로 흘러주는 co-current 실험과 반대로 흘러주는 counter-current 실험으로 나누어 수행하였다. Clogging 제거 실험에서는 NaOH 용액에 의한 미생물 제거와 효율회복을 조사하였다. 미생물 film이 충분히 형성된 상태에서 pH 12.8, 0.1 M인 NaOH 2 L를 20 ml/min의 속도로 2시간동안 반응기 내부를 순환시킨 후 다시 배지를 교체한 후 반응기 내부 압력손실의 변화와 styrene 제거 효율의 변화를 조사하였다.

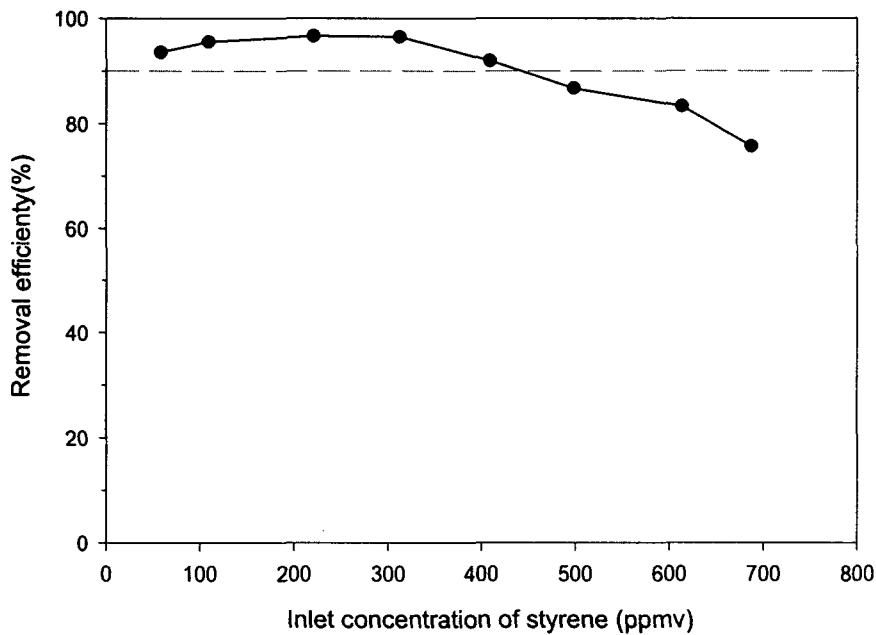


Figure 9. Removal efficiency of styrene at constant EBRT of 40 sec (superficial gas velocity, $0.2 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{min}$)

Counter-current 운전 조건에서 loading양에 따른 효율 변화를 관찰하기 위해 먼저 유입 가스 속도 EBRT 40 sec로 고정시키고 농도를 50~700 ppm_v로 변화시키면서 결과를 살펴보았다. 이 경우 유입 농도가 400 ppm_v까지 처리 효율이 90 %이상을 얻을 수 있었다(Fig. 9). 기존의 biotrickling filter에서 좀 더 효율을 높이하고자 충전 담체인

PU foam을 sheet 형태로 고정시킨 후 다양한 조건에서 styrene 처리 효율과 EC_{max} 를 조사하였다. 그 결과 styrene 최대 처리량은 counter-current에서 $5.22 \text{ kg-styrene}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{day}^{-1}$ (EBRT 40 sec, loading rate $6.90 \text{ kg-styrene}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{day}^{-1}$)이었고(Fig. 10), co-current에서 $4.69 \text{ kg-styrene}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{day}^{-1}$ (EBRT 40 sec, loading rate $6.94 \text{ kg-styrene}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{day}^{-1}$)이었다. 이 결과값은 다른 반응기의 2~3배에 해당한다(Table 7).

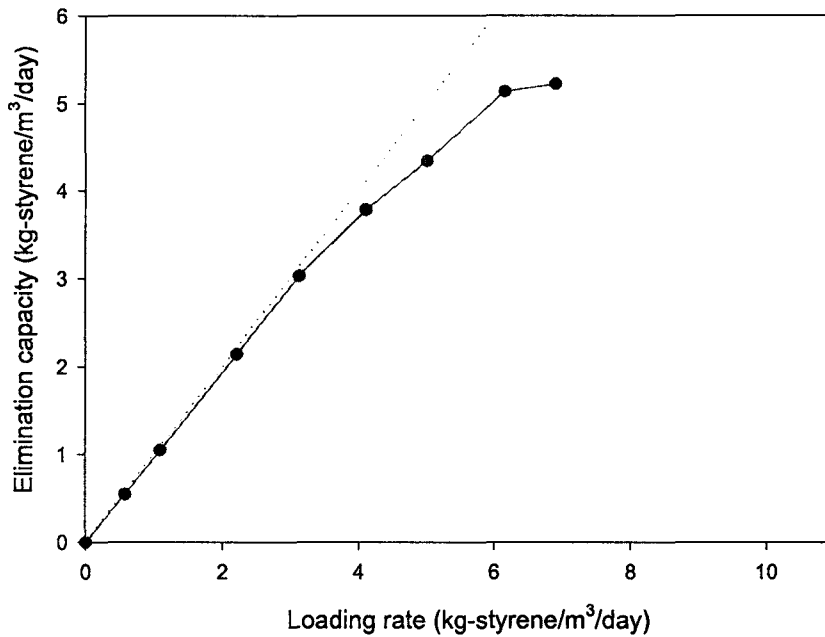


Figure 10. Elimination capacity at the constant EBRT of 40 sec with varying inlet styrene concentration during counter-current operation.

Table 7. Performance data for treatment of styrene by biotrickling filter.

Type*	Packing material	EC_{max}^{**} ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{day}^{-1}$)	Reference
BF	Perlite	1.15	H.H.J. Cox <i>et al.</i> (1996)
BTF	Slag	1.06	Ming-Shean Chou <i>et al.</i> (1998)
BF	Compost, PU foam, perlite	3.12	Younseok Kang (2001)
BF	Peat	2.22	Devinny <i>et al.</i> (1999)
BTF	Glass-cylinder	0.77	A. Pol. <i>et al.</i> (1998)
BF	Perlite	1.38	H.H.J. Cox <i>et al.</i> (1997)
BTF	PU foam	5.22	This work

* BF, biofilter; BTF, biotrickling filter

** Maximum elimination capacity

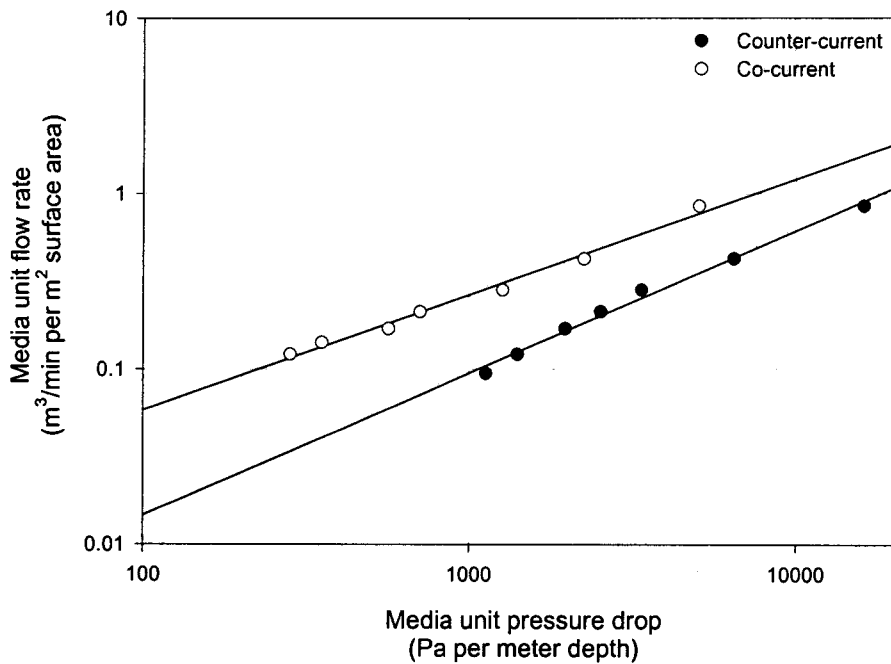


Figure 11. Pressure drop during counter, co-current operation with varying EBRT of gaseous styrene.

반응기를 운전하는 동안 유속에 따른 내부 압력 손실을 Fig. 11에 나타내었다. 선속도에 따라 압력손실이 비례하는 것을 알 수 있고, 압력 손실이 다른 반응기와 비교해도 매우 높은 편이었는데, 그 이유는 낮은 공극률과 미생물 과도 성장 때문으로 판단된다. 한편 water hold-up 때문에 void fraction이 감소하여 co-current보다 counter-current의 압력손실이 높게 나왔다. 과잉 미생물을 제어하기 위해 여러 가지 방법들이 사용되고 있지만 본 실험에서는 화학적 처리 방법 중의 하나인 0.1 M NaOH를 사용하여 실험을 하였다. 화학적 처리를 한 후 반응기 내 압력 손실이 80 mm H₂O (EBRT 40 sec)에서 22 mm H₂O (EBRT 60 sec)로 줄어들었으나 3일 동안 12.97 kg·m⁻³을 처리한 후에는 다시 원래 수준으로 돌아갔다(Fig. 12). 즉, 과잉성장 미생물에 대하여 0.1 M NaOH 처리 후 효과적으로 압력손실이 줄어들었으나 styrene 처리량에 따라서 다시 증가하여, 장기간 안정적인 반응기 운전을 위해서는 화학적 방법을 통한 미생물 제거가 규칙적으로 이루어져야 할 것으로 판단되었다.

반응기 내에 미생물이 어느 정도 존재하는 가는 처리 효율면에 있어 큰 관심사이다. 충전물에 붙어있는 미생물의 양을 측정하기 위해서는 여러 가지 방법이 있지만 그 중에서 단백질 정량법으로 반응기 내 미생물의 양을 구하였다. 충전 담체인 PU foam을 sheet 형태로 packing을 하였기 때문에 그 층에 따라 미생물의 양이 약간 차이가 보였다. 두 번째 층의 미생물의 양이 7 mg dry cell/cm³ media로 가장 높았으며, 처음 층이

3.1 mg dry cell/cm³ media로 가장 낮았다. 이는 위에서 분사해 주는 liquid가 첫 층에는 골고루 분사되지 않았던 것이 원인으로 사료된다. 한편 반응기 내부의 평균 미생물 양은 4.3 mg dry cell/cm³ media (0.16 g dry cell/g media)이었다.

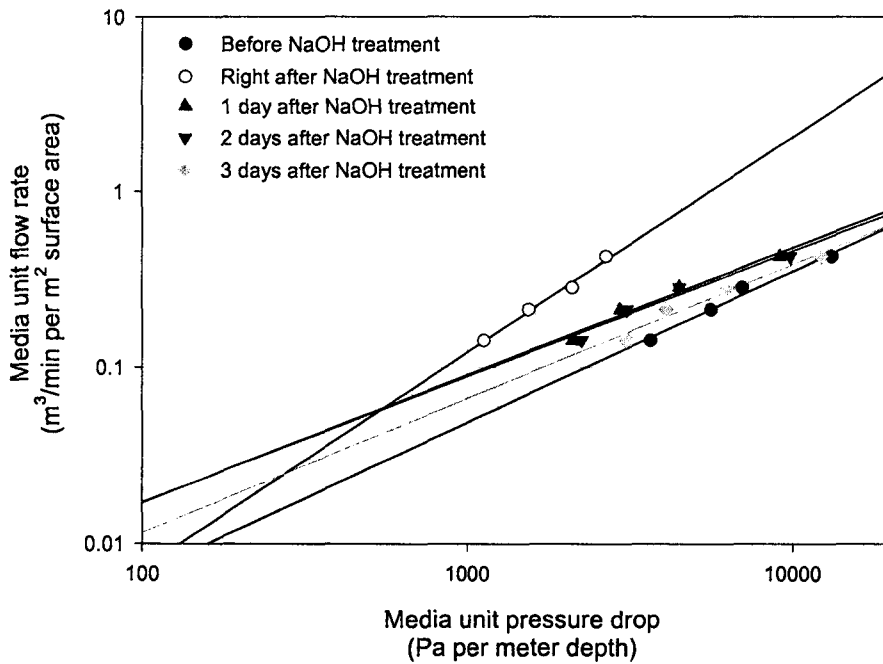


Figure 12. Effect of 0.1 M NaOH treatment for biomass removal: Change of pressure drop in biotrickling filter.

4. Biofilter 상업화 사례 (EcoBiogen(주) 사례)

4-1. BTEX 제거용 실규모 advanced-soil filter 개발

SK(주)의 울산 complex 공장의 제1종합폐수처리장에서 발생하는 BTEX를 처리할 수 있는 실규모 soil filter (max. flow rate 27,000 m³/hr)를 개발하였다. 기존의 soil filter는 저농도 BTEX에 대해서만 높은 처리효율을 보인 반면, 본 soil filter는 BTEX 200 ppm 이상의 고농도로 유입되는 경우에 대해서도 90% 이상의 제거효율을 보여주고 있다. 현재 총 5기의 advanced-soil filter를 제작하여 납품하였다.

4-2. 한국 BASF 울산 유화공장 폐수처리장 Biotrickling filter 개발

다국적 화학기업인 BASF의 styrene 제조용 울산 공장의 폐수처리장에서 발생하는 악취 및 VOC(styrene monomer) 제거를 위한 biotrickling filter를 개발하여 설치·운

영하고 있다. 유입농도 500 ppm 이상의 고농도에서도 95 % 이상의 제거효율을 유지시킬 수 있으며, 3600 m³/hr의 처리용량을 가지고 있다.

4-3. 기타

부산시 해운대구청 음식물 사료화 시설의 악취 제거용 설비로 5종 이상의 복합 악취를 제거할 수 있는 biofilter를 개발하였다. 본 biofilter의 처리 용량은 9000 m³/h 수준이다.

플라스틱 사출가공 전문업체인 (주)우진의 사출 공정에서 발생하는 VOC 제거용 Biofilter에 사용될 수 있는 담체를 제작·설치하였다. 사출 공정에서 발생하는 VOC(styrene, acrylonitrile) 처리가 가능한 biofilter용 담체이며, 본 biofilter는 9,000 m³/hr 처리 용량을 가지고 있다.

5. 결 론

환경부의 VOC 배출시설에 대한 규제 강화로 인하여 지금까지 사용되고 있는 기존의 VOC 처리방법인 응축법, 활성탄에 의한 흡착법, 산·알칼리 용액에 의한 흡수법, 고온이나 촉매를 이용한 연소법 등의 물리·화학적 방법을 대체할 수 있는 경제적이고 효율적인 처리기술 개발이 요구되고 있다. 생물학적 방법은 운전비 및 설치비가 저렴하고, 미생물을 이용하여 악취 및 VOC 물질을 무해한 최종대사산물로 분해시킬 수 있기 때문에 2차 오염물질 생성이 없는 가장 환경 친화적인 방법이라고 할 수 있다. VOC 생분해 효율이 높은 신규 미생물 및 콘소시아 확보와 유전자재조합 미생물 생촉매 개발, 바이오필름 형성능이 우수하고 과잉의 미생물 균체를 효율적으로 제거시킬 수 있는 담체 개발, 처리하고자 하는 폐가스의 특성을 적절히 고려한 맞춤형 바이오필터 제작 등을 통해 상업화 응용범위는 더욱더 확대될 것으로 기대된다.

6. References

1. 한화진, 이영수, 윤정임 (1997), VOCs 방지기술 현황 및 적용사례, 한국환경정책평가연구원.
2. 대기환경보존법 (1995), 환경부.
3. Wani, A. H., R. M. R. Branion, A. K. Lau (1997), Biofiltration: a promising and cost-effective control technology for odors, VOCs and air toxics, *J. Environ.*

- Sci. Health*, **32**, 2027-2055.
4. Baltzis, B. C. (1998), Biofiltration of VOC vapors, p 119, Lewandowski, G. A. and L. J. DeFilippi (eds.) Biological treatment of hazardous wastes, Wiley, NY.
 5. Leson, G., A. M. Winer (1991), Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions, *J. Air & Waste Management Association*, **41**, 1045-1054.
 6. Deshusses, M. A. C. T. Johnson (2000), Development and validation of a simple protocol to rapidly determine the performance of biofilters for VOC treatment, *Environ. Sci. & Technol.*, **34**, 461-467.
 7. Ottengraph, S. P. P. (1986), Biological elimination of volatile xenobiotic compounds in biofilters, *Bioprocess Eng.*, **1**, 61-69.
 8. Moe, W. M. R. L. Irvine (2000), Polyurethane foam medium for biofiltration. II: Operation and performance, *ASCE J. of Environ. Eng.*, **126**, 826-832.
 9. Weber F. J., S. Hartmans (1996), Prevention of clogging in a biological trickle-bed reactor removing toluene from contaminated air, *Biotechnol. Bioeng.*, **50**, 91-97.
 10. Van Groenestijin, J. W., P. G. M. Hesselink (1993), Biotechniques for air pollution control, *Biodegradation*, **4**, 283-301.
 11. Sorial, G. A., F. L. Smith, M. T. Suidan, A. Pandit, P. Biswas, R. C. Brenner (1997), Evaluation of trickle bed air biofilter performance for BTEX removal, *J. Environ. Eng.*, **123**, 530-537.
 12. Holubar, P., C. Andorfer, R. Braun (1995), Prevention of clogging in trickling filters for purification of hydrocarbon-contaminated air, *In proc. 1995 Conference on biofiltration*, 5-6 Oct., pp. 115-122, Univ. of Southern California, LA, CA.
 13. Schönduve, P., M. Sára. A. Friedle (1996), Influence of physiologically relevant parameters on biomass formation in a trickle bed bioreactor used for waste gas cleaning, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **45**, 286-292.
 14. Diks, R. M. M., S. P. P. Ottengraf, A. H. C. Van den Oever (1994), The influence of NaCl on the degradation rate of dichloromethane by *Hyphomicrobium* sp.. *Biodegradation*, **5**, 129-141.
 15. Farmer, R. W., J. -S. Chen, D. M. Kopchynski, W. J. Maier (1995), Reactor switching: proposed biomass control strategy for the biofiltration process, *In Biological unit processes for hazardous waste treatment*, eds. R. E. Hincsee, S. D. Sayles & R. S. Skeen, pp. 243-248. Battelle press. Columbus, OH.
 16. Cox, H. H. J., M. A. Deshusses (1997), The use of protozoa to control biomass growth in biological trickling filters for waste air treatment, *In Proc. Air and waste manage. assoc. 90th Annual meeting and exhibition*, June 9-13,

1997, Nashville, TN, 10 pp. Paper 97-RA71C.05.

17. Sorial, G. A., F. L. Smith, M. T. Suidan, P. Biswas (1995), Evaluation of trickle bed biofilter media for toluene removal, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **45**, 801-810.
18. Wübker, S. -M., A. Laurenzis, U. Werner, C. Friedrich (1997), Controlled biomass formation and kinetics of toluene degradation in a bioscrubber and in a reactor with a periodically moved trickle-bed, *Biotechnol. Bioeng.*, **55**, 686-692.