

담체 종류에 따른 황화수소의 제거특성

Removal of Hydrogen Sulfide by Biofilter Media

차 규 석[†]
Cha, Gyusuk

ABSTRACT : It is very important that selection of packing media with large surface area, high limited back pressure in biofilter. The object of this study is the isolation of sulfur-oxidizing bacteria and the removal of hydrogen sulfide in biofilter by media. This investigation led to the following results: 1) we isolated *Thiobacillus* sp. IW. at an abandoned coal mine in Hwasun, Jeonnam Province. 2) The inorganic media showed better results than the organic media from experiments looking at removal characteristics and changes in pressure drop using various media. 3) Among the inorganic media, fibril and PU media showed best performance.

Keywords : Biofilter, Sulfur-oxidizing bacteria, Hydrogen sulfide, Inorganic media, Organic media

요 지 : 바이오필터의 운전에 있어 큰 표면적, 높은 한계 역압력을 가지고 있는 충전 담체의 선택은 매우 중요하다. 본 연구의 목적은 황산화 세균을 분리하고 분리된 황산화 세균과 바이오필터를 이용해 담체 종류에 따른 황화수소의 제거특성을 조사하는 것이며 연구결과는 다음과 같다. 1) 전남 화순의 폐탄광 폐수에서 *Thiobacillus* sp. IW.를 분리하였다. 2) 다양한 담체를 이용해 유입 농도, 공간속도에 따른 바이오필터의 황화수소 제거특성 및 압력손실 변화 살펴본 결과 무기성 담체가 유기성 담체에 비해 우수한 성능을 나타내었다. 3) 무기성 담체 중에서는 섬유상, PU 담체가 다른 담체에 비해 우수한 성능을 나타내었다.

주요어 : 바이오필터, 황산화 세균, 황화수소, 무기성 담체, 유기성 담체

1. 서 론

환경기초시설 및 각종 산업시설에서 배출되는 악취/VOCs는 불쾌감 등의 심리적인 문제뿐만 아니라 현장에서 근무하는 근로자나 주변 주민들의 건강에 직접적인 피해를 일으켜 보건학적인 문제도 유발하고, 산업 재해 및 생산 효율 저하 등과 같은 경제적인 손실을 야기하고 있다. 근래에 들어서, 악취/VOCs와 관련된 많은 민원이 빈번하게 발생하고 있으며, 경제수준 향상에 따라 쾌적한 주거환경을 추구하게 되었고, 환경규제도 강화되어 악취/VOCs의 제어 기술 및 체계적인 관리기술이 매우 중요하게 대두되고 있다(Joseph et al., 1999; Zaide et al., 2001). Table 1은 악취처리기술의 종류 및 세부기술 항목을 나타내고 있다(Auria et al., 1998).

물리화학적 방법은 주로 전통적 악취 처리에 이용되던 기술들로 많은 양의 오염물질을 안정적이고 높은 제거효율로 처리하기는 하지만 2차 오염물질 유발, 안정상의 위험성, 근본적 악취제거가 아닌 일시적 악취제거 등의 문제점을 안고 있다(함은이, 2006).

미생물을 이용한 생물학적 악취 처리 방법은 배출가스

중에 함유되어 있는 각종 성분을 제거하는 기술로 구미에 서는 악취제거, 유해 염소계 화합물의 처리장치로 상용되어 화학공장, 식품공장, 인쇄공장, film공장, 향료공장, 목재 가공공장, 하수처리장 등 폭 넓은 분야에 적용되고 있다(Dragt et al., 1992). 생물학적 처리방법은 다른 공법과 비교해 뛰어난 처리효율, 2차 처리 불필요, 낮은 처리 비

Table 1. Classification of deodorization techniques

Classification	Detail technique	
Physical	Washing (water, activated carbon suspension)	
	Cooling condensation	
	Adsorption (activated carbon)	
	dilution (atmosphere diffusion)	
Chemical	Combustion	Direct combustion Catalytic combustion
	Chemical treatment	Acid/alkali washing, Oxidation Neutralization
Biochemical	Soil deodorization	
	Activated sludge (scrubber, aeration)	
	Biofilter	
	Corrosive material deodorization	

[†] 정희원, 광주대학교 소방방재학과 교수, 이학박사(E-mail : gscha@gwangju.ac.kr)

용, 친환경적 오염저감기술이라는 장점들을 가지고 있으며, 악취물질을 무취의 무해한 물질로 전환시켜 처리하는 근본적인 악취처리 방법이라는 특징이 있다(이민규 등, 2003). 반면 넓은 처리면적을 필요로 하는 등 불리한 점도 있으나 지속적인 미생물 제어기술의 개발로 처리할 수 있는 물질의 종류도 많아지고 처리능력도 증대되고 있다(Van Lith et al., 1996).

악취물질의 생물학적 처리 방법은 미생물에 의한 산화 환원반응을 이용하는 것으로 악취물질을 포함하는 공기를 미생물이 부착된 담체층을 통과시킬 때 악취물질이 생물학적으로 활성인 담체를 둘러싸는 수막으로 용해되거나 담체에 흡착되고, 이 수막 안에 담겨 있는 미생물 군이 유기 및 무기물인 악취물질을 영양으로 섭취하여 악취물질을 CO₂, H₂O, 광물염 및 세포물질로 전환시켜 처리하는 기술이다(홍정표, 2002).

악취를 제거하기 위한 바이오필터 시스템은 큰 표면적, 높은 한계 역압력을 가지고 있는 충전 담체의 선택이 중요하다. 또한 담체는 적절한 체류시간의 유지와 미생물의 성장에 필요한 수분 및 기질의 보유, 담체층 내부구조의 유지를 위한 기계적인 지지체 역할로서 바이오 필터에서 중요한 항목 중의 하나이다.

김남진(2001)은 유기성 담체인 peat와 rock wool을 이용한 황화수소 제거실험을 진행한 결과 장시간 사용할 경우 형태의 변화와 함께 결국에는 미생물 담체로서의 역할을 상실하게 되며 압력손실을 증대시켜 전력비의 상승을 초래하게 된다고 보고하였으며, 이민규(2001) 등은 화산석을 미생물 담체로 이용하여 황화수소를 제거한 결과 우수한 제거효율을 유지할 수 있었다고 보고하였다.

바이오필터에 적용되는 담체는 pH 변화에 대한 완충능력이 있고, 적정밀도를 유지할 수 있어야 하며, 구조 및 화학적 특성이 안정되어야 한다(남궁완 등, 2002). 본 연구에서는 분리된 황산화 세균과 다양한 담체를 이용해 분리균주의 황화수소 제거효율을 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 황산화 세균

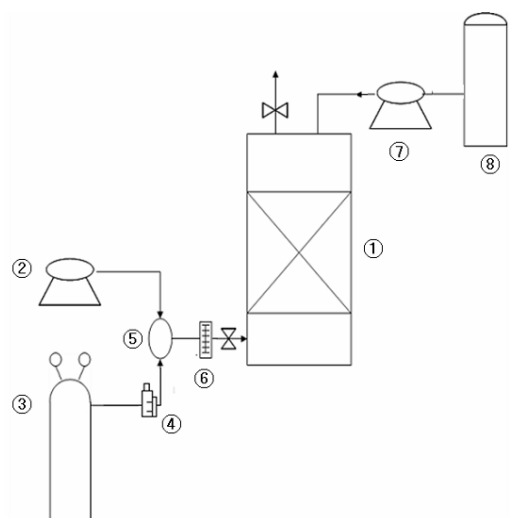
전남 화순 근교의 폐탄광 폐수에서 분리한 균주인 *Thiobacillus sp. IW*.를 황화수소 제거용 균주로 사용하였다. 시료를 500mL 삼각플라스크에 넣고 기본배지에 0.8% (w/v) thiosulfate와 0.2%(w/v) yeast extract를 혼합한 후 균주를 접종하여 30℃, 74rpm으로 1주일간 진탕 배양한 후 성장속도가 빠른 균주를 선택하여 3회 계대배양을 반복하

면서 순수 분리하였다.

2.2 바이오필터

본 연구에서 사용된 바이오필터 반응기는 Fig. 1과 같다. 반응기는 아크릴 반응기로 담체 시료 채취를 위한 직경 2cm sampling port가 2군데 있으며, 상부는 부탄 고무마개로 이루어져 상부 표면에 시료채취가 가능하도록 되어있으며 하부에는 담체층 지지를 위하여 다공판을 설치하였다. 운전온도는 25~35℃이었으며 반응기는 물을 이용하여 역세척이 가능하도록 하였다. 영양물질은 담체층 상부에 설치된 노즐을 통해 분사되었으며 2~4시간 간격으로 수분을 공급하였고 영양분을 공급하기 위해 영양분 공급조를 설치하였다. 황화수소 가스는 바이오필터에 일정 유량, 농도로 공급해주기 위하여 가스봄베에서 공급되는 가스의 압력을 일차적으로 조절한 후, mass flow controller(F-201C, Bronkhorst)를 이용하여 공급압력을 조절한 후 flow-meter 및 air compressor를 이용해 공기와 혼합시켜 설정된 농도로 일정하게 주입하였으며 시료채취는 반응기 상부와 하부, 그리고 각 부분에 설치된 sampling port를 이용하여 분석하였다.

본 연구에서 사용된 담체는 유기성 담체로 지렁이 분변토를 이용하였으며 무기성 담체로는 활성탄 섬유(ACF), 폴리우레탄(PU), 섬유상, 화산석, 구조토를 사용하였다. 지렁이 분변토는 미생물의 성장에 필요한 유기 및 무기질이 포함되어 있어 별도의 배지공급이 필요하지 않은 장점이 있으며, 섬유상 담체의 경우 주로 polypropylene으로 제조되며 미생물이 부착할 수 있는 섬모의 양이 많아 부착 미생



① Biofilter ② Air compressor ③ H₂S gas cylinder
④ Mass Flow Controller ⑤ Mixing chamber
⑥ Flow meter ⑦ Water pump ⑧ Nutrient tank

Fig. 1. Schematic diagram of biofilter

물의 양이 많이 특징이 있다. 또한 화산석 및 구조토 등은 비교적 큰 비표면적으로 초기 바이오필터의 무기성 담체로 많이 사용되었으며 활성탄 섬유의 경우 흡착성을 가지고 있어 미생물에 의해 악취제거와 함께 흡착에 의해 악취물질 제거도 동시에 이루어지는 특징이 있다. 최근 무기성 담체로 많이 사용되고 있는 PU의 경우 큰 비표면적과 함께 사용자의 요구에 따라 크기 및 형태를 변화시키기 용이하며 통기성이 좋아 압력손실을 최소화 시킬 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 Table 2와 같은 실험조건에 다양한 미생물 담체를 이용해 황화수소 제거 실험을 진행하였으며 담체에 멸균된 미생물 접종균 500mL를 접종한 후 실험을 진행하였다. 담체의 pH를 중성으로 만들기 위해 1M potassium phosphate buffer(pH 7.0)를 사용하였으며 50~90%의 함유율로 맞추어 사용하였다.

황화수소 농도는 유입 및 유출구에서 황화수소 농도는 측정농도범위가 0~50ppm인 황화수소 측정기(Komyo Mb-500, Japan)를 이용하여 측정하였다.

2.3 담체의 압력강하

바이오필터의 균주 과밀화에 따른 압력강하 측정 반응기를 제작하였으며 Fig. 2와 같다. 반응기의 재질은 아크

Table 2. Operating conditions of biofilter

Operating Parameter	Value
Bed volume (L)	0.8
EBCT (sec)	64~9
Inlet air flowrate (L/min)	0.75~5.4
Temperature in bed (°C)	25~35
Initial concentration (ppm)	10
H ₂ S Maximum concentration (ppm)	50

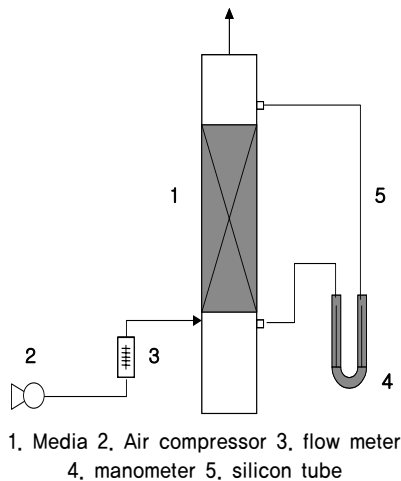


Fig. 2. Schematic diagram of pressure drop experiment

릴이며 직경 10cm, 높이 150cm, 충전층 높이는 70cm이었다. 반응기 내부의 함유율을 충분히 유지시켜주면서 유입 가스의 유량을 0.3~1.2m/min로 변화시켜 이때의 압력강하 (mmH₂O)를 마노미터로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 농도변화에 따른 제거효율 변화

황산화 세균인 *Thiobacillus sp. IW*와 지렁이 분변토 및 ACF, PU, 섬유상, 화산석, 구조토 담체를 이용하여 농도변화에 따른 황화수소의 제거효율을 살펴보았다. 실험에 앞서 10ppm 미만의 저농도로 황화수소를 4일간 주입시켜 황산화 세균의 적응기를 주었으며 이후 단계적으로 12일 주기로 유입농도를 10, 20, 30, 40, 50ppm으로 증가시키면서 유입농도 변화에 따른 황화수소의 제거효율을 조사하였으며 결과는 Fig. 3과 같다.

유입농도 20ppm까지는 ACF, PU, 섬유상 담체 모두 100%의 제거효율을 나타내었다. 다만 유기성 담체의 경우 10ppm에서 20ppm으로 황화수소 유입농도가 증가하면 제거효율이 일시적으로 감소했으나 적응 후 제거효율이 다시 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 유입농도가 30ppm으로 증가하면 섬유상과 PU를 사용한 바이오필터에서는 별다른 감소를 나타내지 않았으나 다른 담체의 경우 제거효율이 감소하였다가 다시 1일 정도의 적응기를 거친 후 제거효율이 회복되었다. 그러나 회복 정도는 앞선 농도의 증가보다 떨어짐을 볼 수 있었다. 60일 운전 결과 50ppm 이하의 농도에서 섬유상, PU, ACF 담체의 경우 96% 정도의 제거효율을 보였으나 구조토와 화산석의 경우 같은 무기성 담체이지만 제거효율이 다소 떨어지는 것으로 확인되었다. 특히 구조토의 경우 유기성 담체인 지렁이 분변토와 유사한 제거효율

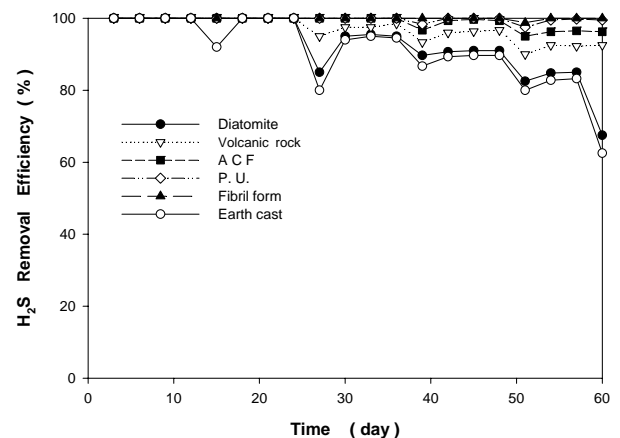


Fig. 3. Effect of H₂S inlet concentration on H₂S removal efficiency

변화를 나타내어 다른 무기성 담체와 비교해 황화수소 제거 효율이 떨어지는 것으로 확인되었다.

3.2 공간속도 변화에 따른 제거효율 변화

악취의 발생이 저농도, 고유량으로 발생하는 경우 기존의 물리적, 화학적 방법으로 처리하면 처리용량의 증가로 인해 처리비용이 급격히 증가한다. 바이오필터는 저농도, 고유량에 적합한 공정이나 비용의 절감을 위해서는 비교적 짧은 체류시간에도 안정된 제거효율을 유지하여야 한다. 바이오필터의 체류시간은 일반적으로 반응기의 충전부피를 유량으로 나눈 공방접촉시간(EBCT, empty bed contact time=sec)과 이의 역수인 공간속도(SV, space velocity=hr⁻¹)를 사용한다. 본 연구에서는 황산화 세균인 *Thiobacillus sp. IW*와 지렁이 분변토 및 ACF, PU, 섬유상, 화산석, 구조토 담체를 이용하여 공간속도 변화에 따른 제거효율의 변화를 살펴보았다. 황화수소의 유입농도를 20ppm으로 고정된 상태에서 공간속도를 56h⁻¹~400h⁻¹까지 변화시켰으며 실험 결과는 Fig. 4와 같다.

담체에 상관없이 공간속도 100h⁻¹까지는 99.9%의 제거효율을 나타냈으나 200h⁻¹로 증가하면 구조토, 화산석, 지렁이 분변토 담체를 사용한 경우 제거효율이 각각 95%, 97%, 94% 정도로 감소하는 것으로 나타났다. 결론적으로 400h⁻¹의 공간속도에서 섬유상 담체의 경우 99.9% 이상의 높은 제거효율을 보였으며 PU 담체의 경우에도 96% 이상의 제거효를 나타내었다. 그러나 다른 담체의 경우 제거효율의 감소가 크게 나타나 안정적인 운전이 어렵고 판단되었다.

3.3 담체 종류에 따른 압력손실 변화

담체 내 미생물의 과도 증식에 의한 공극의 폐쇄, 수분이 다량 함유된 담체의 압밀, 유입유속의 과도한 증가 등에 의해 바이오필터의 압력손실은 증가한다. 그리고 증가된 압력손실은 가스의 원활한 흐름을 방해하여 바이오필터의 운전효율을 저하시킨다. 본 연구에서는 6가지의 담체를 이용해 바이오필터를 이용한 황화수소 제거반응 시 발생하는 압력손실을 조사하였으며 결과는 Fig. 5와 같다. 압력손실의 변화는 30일 이상 조합한 바이오필터에 대해 공기유량 0.3~1.5m/min의 범위에서 manometer를 사용하여 측정하였다. 무기성 담체의 경우 대해 초기 운전 시에는 압력강하가 5mmH₂O 미만으로 나타났으나 유기성 담체인 지렁이 분변토의 경우 25mmH₂O 정도로 압력손실이 크게 발생하는 것으로 확인되었다. 또한 모든 담체의 경우 유입유량이 증가하면 압력손실도 증가하였으나 무기성 담체의 경우

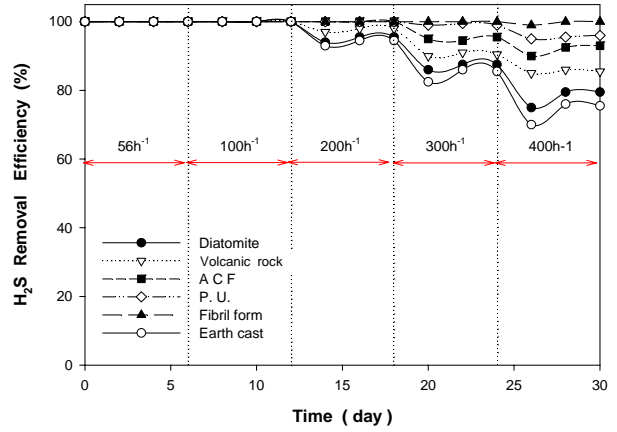


Fig. 4. Effect of varying space velocity on H₂S removal efficiency

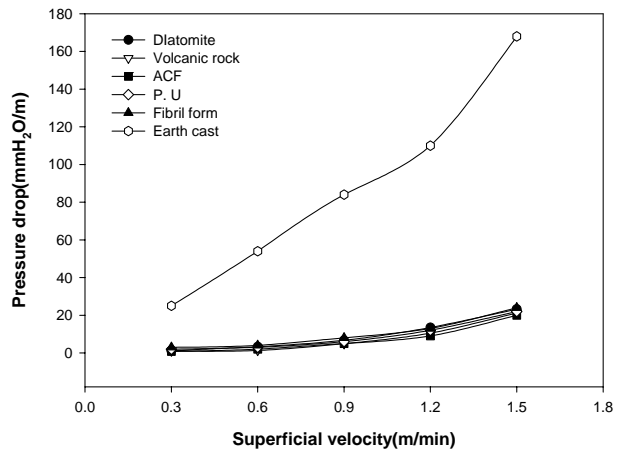


Fig. 5. Effect of gas flow rate on pressure drop in biofilter

운전에 문제가 될 정도의 압력손실이 발생하지는 않았으며, 특히 PU와 섬유상 담체의 압력손실이 적어 바이오필터용 담체로 적용하기에 유리하였다.

4. 결 론

전남 화순군의 폐탄광 폐수에서 황산화 세균인 *Thiobacillus sp. IW*를 분리하여 다양한 담체를 대상으로 황화수소 제거반응을 실시하였다. 유기성 담체인 지렁이 분변토와 무기성 담체인 구조토, 화산석, ACF, 섬유상 및 PU 담체를 이용하여 유입농도에 따른 황화수소 제거특성을 실험한 결과 50ppm 이하일 경우 ACF 담체의 경우 96%의 제거효율을 보였으며 섬유상, PU 담체의 경우 99% 이상의 높은 제거효율을 나타내었다. 또한 공간속도 변화에 따른 제거효율을 살펴본 결과 담체 종류에 상관없이 공간속도 200h⁻¹까지는 99.9%의 제거효율을 나타냈으며 300h⁻¹로 증가하면 ACF를 사용한 경우 제거효율의 감소가 발생하기 시작했다. 그러나 400h⁻¹까지 93% 이상의 제거효율을 보였으며 PU 담체와 섬유상 담체의 경우 각각 96%, 99% 이상의 제거효율을

나타내었다. 마지막으로 담체별 압력손실 변화를 실험한 결과 ACF 담체가 다른 담체에 비해 압력손실이 큰 것으로 나타났으나 운전이 문제가 될 정도의 압력손실이 발생하지는 않았다.

사 사

본 연구는 광주지역환경기술개발센터에서 시행한 환경기술연구개발사업에 의해 진행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 김남진(2001), 유기담체인 Peat 및 Rock wool을 사용한 바이오필터에 의한 황화수소(H₂S)의 제거특성, *폐기물자원화*, Vol. 9, No. 3, pp. 136~144.
2. 남궁완, 박준석, 김경, 박용진(2000), 바이오필터 기술의 원리와 적용에 관한 고찰, *폐기물자원화*, Vol. 8, pp. 60~68.
3. 이민규, 빈정인, 이병현, 김중균, 최혁, 권성현(2001), 화산석을 담체로 한 Biofilter에서 황화수소 제거 특성, *화학공학*, Vol. 39, No. 3, pp. 379~384.
4. 이민규, 전평조, 이동환, 감상규(2003), 활성탄/폴리우레탄 복합담체를 충전한 Biofilter에서 기상 Toluene의 제거, *공업화학*, Vol. 14, No. 7, pp. 864~868.
5. 함은이(2006), 미생물 고정화 복합고분자 담체를 이용한 악취 제거, 세종대학교 토목환경공학과 석사논문, pp. 4~5.
6. 홍정표(2002), 악취처리를 위한 알루미늄 biofilter의 영향에 관한 연구, 삼척대학교 환경공학과 석사논문, pp. 9~15.
7. Auria, R., Aycaguer, A. C. and Deviny, J. S.(1998), Influence of Water Content on Degradation Rates for Ethanol in Biofiltration, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, Vol. 48, pp. 65~70.
8. Dragt, A. J. and Ham Van J.(1992), Biotechniques of Air Pollution Abatement and odour Control Policies, *Elsevier Science Publisher, Amsterdam*, pp. 3~9.
9. Joseph, S. D., Marc, A. D. and Todd, S. W.(1999), *Biofiltration for Air pollution Control*. CRC Press LLC, New York, pp. 49~55.
10. Van Lith, C., Leson, G. and Michelsen, R.(1996), *Proceedings of the 1996 conference on Biofiltration(an Air Pollution Control Technology)*, University of southern California ad The Reynolds Group, Tustin, Calif, pp. 78~83.
11. Zaide, K., Lulu, F., Roberta, R. F. and Allen, G.(2001), Treatment of Volatile Organic Compounds in a Biotrickling Filter under Thermophilic Conditions, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 35, No. 21, pp. 4347~4352.

(접수일: 2007. 4. 18 심사일: 2007. 4. 20 심사완료일: 2007. 6. 5)