

황화수소와 톨루엔을 포함한 폐가스의 바이오필터 처리

임광희*, 박상원¹
 대구대학교 화학공학과, ¹대구대학교 식품공학과
 (khlm@daegu.ac.kr*)

Simultaneous treatment of hydrogen sulfide and toluene contained in waste-air with a biofilter

Kwang-Hee Lim*, Sang-Won Park¹
 Department of Chemical Engineering, ¹Food Engineering, Daegu University
 (khlm@daegu.ac.kr*)

1. 서론

미국, 일본을 포함한 선진국에서는 악취를 발생하는 물질별로 감지할 수 있는 악취강도를 유발하는 최저감지농도(odor threshold)를 설정하여 악취발생시설을 철저히 시행 및 관리하여오고 있으나 우리나라는 근래에 악취의 중요성을 인정하여 1897년부터 악취집중관리업소를 선정하여 집중관리하고 있으며 1991년 이후에 11개 업종을 생활악취규제대상시설로 지정하여 관리하고 있다. 따라서 가장 경제적이고 2차처리가 필요 없는 악취제거용 바이오필터 기술개발이 필요한데, 지금까지는 악취보다는 휘발성유기화합물(VOC)의 제거에 더욱 중점을 두어왔던 실정이다. 황화수소와 휘발성유기화합물(VOC)을 동시처리할 경우에, 낮은 pH를 선호하는 황화수소를 제거하는 *Thiobacillus*균과 적정 pH가 달라서 주로 중성 pH에서 최적활성을 보이는 VOC의 분해미생물들은 황화수소의 많은 부하의 경우에 유발되는 어느 정도 이하의 강한 산성pH에서는 활성을 잃어서 동시처리가 어려우나 황화수소와 적은 농도의 VOC와의 동시처리는 수행하였다고 보고되고 있다.[1,2] 따라서 이번 연구에서는 VOC를 비교적 넓은 농도범위의 톨루엔으로 설정하여 황화수소와 톨루엔을 바이오필터에서 동시 처리할 경우에 황화수소와 톨루엔의 동시제거거동을 각 sampling port에서 관찰하고 동시처리효율과 황화수소만을 또는 톨루엔만을 포함한 폐가스의 바이오필터에서 처리효율[3, 4]이 비슷한 운전조건을 구하고자 한다.

2. 실험

2.1 바이오필터 시스템의 구성

여러가지 단계에서 황화수소와 톨루엔의 inlet load량과 농도를 변화시켜서 황화수소와 톨루엔의 시간에 따른 바이오필터에서의 처리추이를 관찰하기 위하여 바이오필터 실험을 수행하였다.

실험의 수행을 위하여 아크릴을 소재로 한 바이오필터를 downflow방식으로 운전하기 위하여 반응기를 제작하였다. 당 바이오필터 실험은 광촉매와 바이오필터 hybrid 시스템에서 황화수소와 톨루엔의 처리효율의 비교를 위한 control으로서 4개의 sampling port를 각각 설치하여, 각 port의 바이오필터 높이에서의 폐가스의 처리분석을 하였다. 바이오필터는 담체를 바이오필터 상부관 및 하부관에 18cm 및 20cm 각각의 높이로 채워 넣어서 바이오필터의 총 유효높이는 46cm로 하였다.

바이오필터에는 개발한 페타이어담체, 평균지름(Dp)이 3mm인 입상 활성탄(GAC)과 평균지름이 0.6mm인 compost의 각각을 같은 부피로 혼합한 담체를 사용하였다. 바이오필터 시스템에 대한 공정도를 그림 1과 같이 나타내었다.

Table 1. Theoretical values of operating condition from each stage of a biofilter.

Stage	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H ₂ S	(1-10)	(11-20)	(21-30)	(31-43)	(44-53)	(54-58)	(59-63)	(64-73)
Q (L/min)	0.5	1	2					
C _{go} (ppmv)	30	60	100	250	500	1000		
C _{go} (S-g/m ³)	0.043	0.086	0.143	0.358	0.715	1.430		
τ (min)	1.72	0.86	0.43					
Inlet load (g/m ³ /h)	1.5	3	6	12	20	50	100	200
Injection rate(L/min)	0.015	0.03	0.06	0.12	0.2	0.5	1.0	2.0

Stage	I	II	III	IV		V	VI	VII
Toluene	(1-10)	(11-20)	(21-30)	(31-34)	(35-43)	(44-53)	(54-63)	(64-73)
ṁ (μl/min)	0.29	0.58	0.58	1.16	2.32	2.32	4.64	9.28
C _{go} (ppmv)	139	139	139	139	278	278	556	1112
C _{go} (g/m ³)	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	2	4
Inlet load (g/m ³ /h)	20.13	40.27	40.27	80.54	161	161	322	644

※Air blow rate(Q) for toluene is the same as that for hydrogen sulfide.

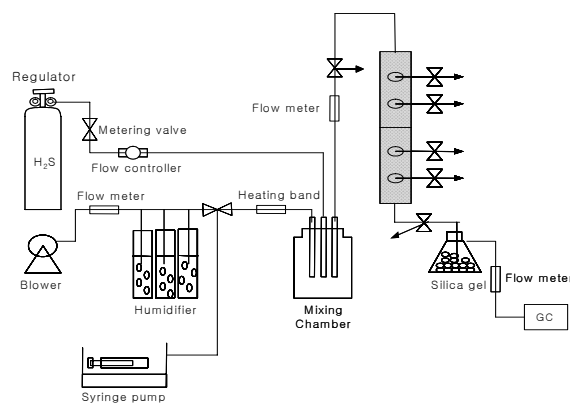


Fig. 1 Schematic diagram of a biofilter.

2.2 미생물 접종

황화수소에 대한 분해능이 있는 미생물을 바이오필터의 담체에 접종하기 위하여 *Thiobacillus sp.* IW를 부산대학교에서 분양 받아 배양하였다. 아래의 표 2와 같은 조성의 medium을 조제한 후에 Clean bench 안에서 petri-dish 안에 있는 미생물을 백금으로 긁어서 조제한 medium에 떨어뜨려서 shaking incubator에 넣은 후에 30°C에서 200rpm의 조건으로 진탕 배양하였다. 이때에 optical density를 spectrometer를 사용하여 660nm의 파장에서 3시간마다 측정하여 흡광도가 0.8 이상일 때에 바이오필터의 담체에 접종하였다. 한편 페놀 및 톨루엔에 대한 분해능력이 있는 *Burkholderia cepacia* G4를 인제대학교에서 분양 받아 배양하였다. Medium을 일정한 비율(salt stock solution (100ml) + CaCl₂·2H₂O(10ml) + MgSO₄·7H₂O(10ml) + 3차 증류수(880ml))로 혼합하여 1L로 만든 후에 유기물원(carbon source)인 페놀을 5mM(22 μL) 첨가하여 medium을 조제한 후에 Clean bench 안에서 petri-dish 안에 있는 미생물을 백금으로 긁어서 조제한 medium에 떨어뜨려서 shaking incubator에 넣은 후에 30°C에서 200rpm의 조건으로 배양하였다. 이 때에 optical density를 spectrometer를 사용하여 600nm의 파장에서 3시간마다 측정하여 흡광도가 0.8 이상일 때에 바이오필터의 담체에 접종하였다.

2.3 VOC 분석방법

Flame photometric detector(FPD)와 silica capillary column(30mx0.32mm, 4μm thickness)을 장착한 가스크로마토그래피(Shimazu, GC-2010AF)를 RiGas에서 주문하여 구입한 황화수소(1ppmv)의 표준가스로 calibration을 수행하였고 injection port, 오븐 및 detector의 온도는 각각 100°C, 50-230°C와 225°C를 유지하였다. 공기, 헬륨 및 수

소의 유량은 82, 4 및 85ml/min을 유지하였다. 황화수소 및 톨루엔을 함유한 폐가스가 들어가는 바이오필터의 인입구, 처리되어 나오는 배출구 및 각 sampling port에서 용량이 1L인 테드라 백(1L)을 연결시켜서 황화수소용 검지관(Gastec, 4LK-4LT 및 4L-4LL)을 사용하여 각각의 가스내의 황화수소의 농도를 측정하였다. 한편 톨루엔의 분석을 위하여 Flame ionization detector(FID)와 Supelco에서 구입한 SUPELCO WAXTM-10 fused silica capillary column(30mx0.53mmx2.0 μ m)을 장착한 가스크로마토그래피(Shimazu, GC-17AAFw Ver.3)를, RIGAS에서 주문하여 구입한 톨루엔(24.8 ppm)을 함유한 표준가스를 사용하여 calibration을 수행하였다.

Table 2. Compositions of medium

Medium component		Medium component	
NH ₄ Cl	0.5g/L	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.01g/L
K ₂ HPO ₄	4.0g/L	FeSO ₄	0.05g/L
KH ₂ PO ₄	4.0g/L	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.01g/L
MgSO ₄	0.8g/L	CuSO ₄	0.01g/L
Na ₂ -EDTA	0.5g/L	CoCl ₂	0.01g/L
ZnSO ₄	0.22g/L	Na ₂ S ₂ O ₃	8g/L
CaCl ₂	0.05g/L	yeast extract	2g/L

2.4. 바이오필터의 실험 및 운전

황화수소 및 암모니아를 함유한 폐가스의 처리를 위하여 각각의 바이오필터를 37일(2회/1일의 회수로 총 73times 실험)동안 30 $^{\circ}$ C의 온도조건 하에서 표1과 같은 운전조건으로 운전하였다.

3. 결과 및 고찰

바이오필터의 feed inlet, 처리가스의 exit 및 각 sampling port에서 측정한 황화수소와 톨루엔의 각각의 농도 추이 및 각각의 removal efficiency는 각각 그림 2와 4 및 그림 3과 5와 같다.

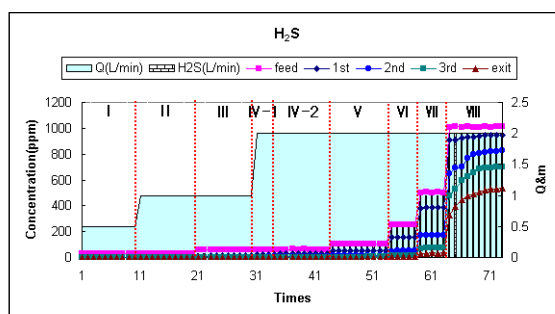


Fig. 2. Various hydrogen sulfide concentrations of a biofilter at each sampling port versus experimental times

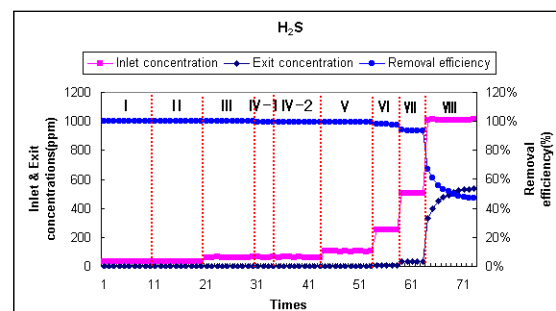


Fig. 3. Removal efficiency, inlet and exit concentrations versus times

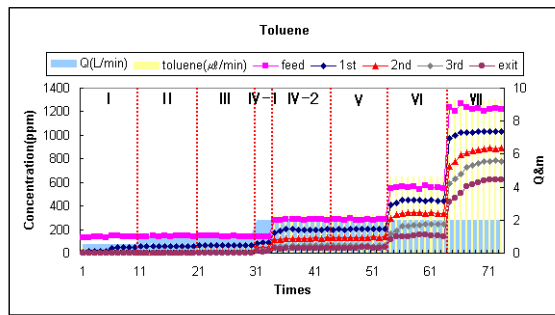


Fig. 4. Various toluene concentrations of a biofilter at each sampling port versus experimental times

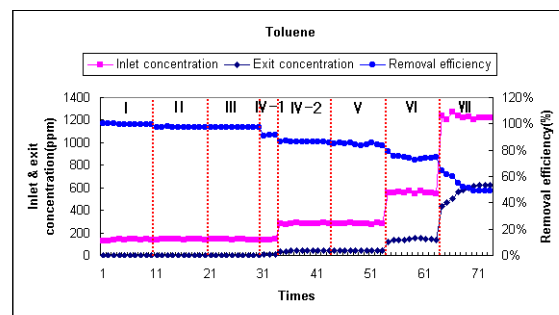


Fig. 5. Removal efficiency, inlet and exit concentrations versus times

황화수소를 포함한 폐가스 및 톨루엔을 포함한 폐가스를 각각 처리한 선행된 연구(3, 4)에서는 황화수소와 톨루엔의 inlet load가 각각 $1.5\text{--}100\text{g/m}^3/\text{h}$ 및 $20.13\text{--}644\text{g/m}^3/\text{h}$ 일 때의 removal efficiency는 각각 94% 및 47%를 유지하였다. 황화수소와 톨루엔의 동시처리에 있어서 황화수소에 대한 removal efficiency는 그림 3에서처럼 거의 100%를 유지하다가 황화수소의 inlet load가 약 $100\text{g/m}^3/\text{h}$ 를 초과할 때부터 떨어지기 시작하여 약 93% 수준을 유지하여서 황화수소만을 함유한 폐가스를 처리(3)할 때와 비슷한 removal efficiency를 보였고 황화수소의 inlet load가 $200\text{g/m}^3/\text{h}$ 에서 removal efficiency가 급격히 감소하여 약 50%의 수준을 유지하였다. 또한 톨루엔에 대한 removal efficiency는 그림 5에서처럼 거의 100%를 유지하다가 톨루엔의 inlet load가 약 $161\text{g/m}^3/\text{h}$ 를 초과할 때부터 떨어지기 시작하여 톨루엔의 inlet load가 약 $322\text{g/m}^3/\text{h}$ 까지 약 80% 수준을 유지하였다. 그러나 톨루엔의 inlet load가 $644\text{g/m}^3/\text{h}$ 로 증가할 때에는 약 45%로 감소하여 톨루엔만을 포함한 폐가스를 처리(4)할 때와 비슷한 제거율이 관찰되었다.

4. 결론

입상 활성탄(GAC)과 compost를 각각 같은 부피로 혼합한 미생물담체를 사용하여 *Thiobacillus sp.* IW와 *Burkholderia cepacia* G4를 고정화한 바이오피ilter의 운전결과 황화수소의 removal efficiency는 같은 황화수소 inlet load에서 황화수소만을 포함한 폐가스의 처리 경우와 비슷한 93%이었고 황화수소의 inlet load가 $200\text{g/m}^3/\text{h}$ 에서 removal efficiency가 급격히 감소하여 약 50%의 수준을 유지하였다. 또한 톨루엔의 removal efficiency도 톨루엔만을 포함한 폐가스의 처리 경우와 비슷하였다.

5. 참고문헌

1. Torres, E. M. and Basrai, S. S., In Proceedings of 91st Annual Meeting and Exhibition on Air and Waste Management Association, Sandiego, Paper 98-MP20A.01, 14pp, (1998)
2. Webster, T. S., Deviny J. S., Torres, E. M. and Basrai, S. S., *Biotechnol. Bioeng.*, **53**, 296-303 (1997)
3. 임광희, 박상원, 김지은, 임무현, 홍수현, 황화수소를 함유한 폐가스에 대한 바이오필터의 처리거동, *화학공학의 이론과 응용*, **10**(2), 1632-1635, (2004)
4. 임광희, 김지은, 박상원, 임무현, 홍수현, 톨루엔을 함유한 폐가스에 대한 바이오필터의 처리거동, *화학공학의 이론과 응용*, **11**(1), in print, (2005)