

악취폐가스의 세미파일럿 규모 하이브리드 공정 처리: *Thiobacillus* sp. IW 및 반송슬러지를 접종한 담체를 충전한 바이오필터와 광촉매반응기로 구성된 하이브리드시스템의 운전

이은주 · 임광희[†]

대구대학교 화학공학과, 산업 및 환경폐가스연구소
712-714 경북 경산시 진량읍 내리리 15
(2014년 1월 17일 접수, 2014년 2월 17일 수정본 접수, 2014년 2월 20일 채택)

Semi-pilot Scaled Hybrid Process Treatment of Malodorous Waste Air: Performance of Hybrid System Composed of Biofilter Packed with Media Inoculated with *Thiobacillus* sp. IW and Return-sludge and Photocatalytic Reactor

Eun Ju Lee and Kwang-Hee Lim[†]

Department of Chemical Engineering, Daegu University, Research Institute for Industrial and Environmental Waste Air Treatment,
15 Naeri-ri, Jillyang-eup, Gyongsan-si, Gyeongbuk 712-714, Korea
(Received 17 January 2014; Received in revised form 17 February 2014; accepted 20 February 2014)

요 약

퇴비공장 또는 공공시설에서 발생하는 악취폐가스의 대표적인 제거대상 오염원인 황화수소와 암모니아를 포함한 악취폐가스를 처리하기 위하여 여러 운전 조건 하에서 바이오필터와 광촉매반응기로 구성된 semi-pilot 하이브리드시스템을 운전하였다. 황화수소 및 암모니아를 동시 처리하는 바이오필터시스템에서는 황화수소의 처리성과 다르게 암모니아의 처리성은 암모니아만을 처리하는 바이오필터시스템보다 훨씬 떨어졌다. Semi-pilot 하이브리드시스템의 황화수소와 암모니아에 대한 제거효율은 각각 약 83% 및 약 65% 정도이었다. 따라서 semi-pilot 바이오필터시스템의 경우보다 황화수소 및 암모니아에 대한 제거효율은 각각 4 및 30% 정도 증가하였다. 또한 황화수소와 암모니아의 동시 제거를 할 때에 황화수소와 암모니아의 최대 제거용량은 각각 약 60 및 37 g/m³/h이었다. 따라서 semi-pilot 바이오필터시스템의 경우보다 황화수소 및 암모니아에 대한 최대 제거용량은 각각 약 9.1%와 약 23.3% 증가하였다. 그러므로 본 semi-pilot 하이브리드시스템은 semi-pilot 바이오필터시스템을 기준으로 황화수소보다 암모니아의 제거율과 최대 제거용량 제고에 더욱 기여하였다.

Abstract – A semi-pilot hybrid system composed of a photocatalytic reactor and a biofilter was operated under various operating conditions in order to treat malodorous waste air containing both hydrogen sulfide and ammonia which are major air pollutants emitted from composting factories and many publicly owned treatment works (POTW). When both hydrogen sulfide and ammonia contained in malodorous waste air were treated simultaneously by a biofilter system, its performance of ammonia removal was much more poor than that by a biofilter system treating waste air containing only ammonia, unlike its performance of hydrogen sulfide removal. For semi-pilot hybrid system, the removal efficiencies of hydrogen sulfide and ammonia turned out to be ca. 83 and 65%, respectively. Therefore, for semi-pilot hybrid system, the removal efficiencies of hydrogen sulfide and ammonia was increased by ca. 4 and 30%, respectively, compared to those of semi-pilot biofilter system (control). In addition, the maximum elimination capacities of hydrogen sulfide and ammonia for semi-pilot hybrid system turned out to be ca. 60 and 37 g/m³/h, respectively. These maximum elimination capacities of hydrogen sulfide and ammonia were estimated to be ca. 9.1% and ca. 23.3% greater than those for semi-pilot biofilter system (control), respectively. Therefore, the semi-pilot hybrid system contributed the enhancement of removal efficiency and the maximum elimination capacity of ammonia in a higher degree than that of hydrogen sulfide, compared to the semi-pilot biofilter system.

Key words: Semi-pilot Hybrid System, Biofilter, Photocatalytic Reactor, Malodorous Waste-air, Hydrogen Sulfide, Ammonia

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khlim@daegu.ac.kr

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

1. 서 론

하수처리장에서 발생하는 악취에 대한 제거성을 평가하기 위하여 바이오필터, 바이오트리클링필터(biotrickling filter)와 중공사(hollow fiber) 멤브레인 생물반응기의 악취제거성능을 비교하였을 때에, 바이오필터는 유일하게 모든 악취오염원에 대하여 안정적인 높은 제거 효율을 보였다[1]. 황화수소를 포함한 가스의 바이오필터에 의한 탈취연구는 Chung 등[2-5], Oyarzun 등[6], Cho 등[7] 및 Wani 등[8]과 같은 연구자들에 의하여 수행되었다. 황화수소를 포함한 폐가스의 처리를 위한 바이오필터 공정에서 중요한 인자 중의 하나는 미생물 담체에 고정화할 미생물의 선정으로서 황산화박테리아는 *Thiobacillus*와 *Filamentous* 황박테리아 등이 있는데 *Thiobacillus*는 산성 pH에서 최적활성을 보이며 강산성조건에서도 성장과 물질대사를 할 수가 있다고 알려져 있다[9].

퇴비공장이나 공공시설물에서 배출되는 폐가스는 일반적으로 황화수소 외에도 암모니아 및 톨루엔과 같은 VOC가 포함되어 있는데 제한된 조건(pH)으로 인하여 하나의 바이오필터로 동시에 오염원들을 제거하는 것은 어렵다[10]. 한편 황화수소와 암모니아가 함유된 폐가스를 바이오필터로 동시 처리할 때에 황화수소와 암모니아의 높은 농도는 질화세균을 손상(damage)시킬 수 있어서 암모니아 제거효율이 저하되는 것으로 알려졌다[5]. Ramiro와 Danny[11]는 mushroom 퇴비의 재료로서 사용되는 계분으로부터 미생물활성에 의하여 발생하는 암모니아의 농도는 너무 높아서 인간 및 동물 모두에게 위해하다고 보고하였다. 축분을 퇴비원료로 사용할 경우 호기성발효에 있어서 악취성분 발생량에 대하여, Kim과 Choi[12]는 계분의 경우 암모니아와 아민류가 373~899 ppm이고 황화수소의 발생량은 0.3~2.92 ppm으로 보고하였다. 한편 돈분의 경우는 암모니아와 아민류가 275~784 ppm이었다. Kazutaka et al.[13]은 암모니아 발생 농도가 최고 2,500 ppm이라고 보고하였다. Chung[14]은 황화수소, 암모니아 및 아민을 포함한 가스의 악취제거 특성을 실험하였는데 황화수소가 100 ppm 정도이고 암모니아가 1 ppm 이하의 아주 적은 저농도일 때는 두 가지 악취물질이 모두 제거되었지만, 100 ppm의 황화수소와 15 ppm 정도의 저농도의 암모니아의 경우 황화수소는 모두 제거되어도 암모니아 제거율은 85%에 지나지 않았다. Lee 등[15]은 semi-pilot 규모의 바이오필터시스템에서 compost, 활성탄 및 페타이어담체를 미생물담체로 하여 황화수소와 암모니아 악취제거에 대한 연구를 하였다. 이 연구에서 황화수소와 암모니아의 혼합가스에 대한 바이오필터의 제거효율은 각각의 단독가스에 대한 제거효율과 비교할 때에 황화수소의 제거율보다 암모니아 제거효율에 대하여 두 가스의 혼합이 더 크게 영향을 미쳐서 황화수소의 유입농도가 높아짐에 따라서 암모니아의 제거율은 50%까지 저하되었다. 게다가 퇴비의 생산과정에서의 발생하는 암모니아 농도는 전술한 바와 같이 매우 높아서 퇴비공장에서 발생하는 악취오염원 및 휘발성 유기화합물을 바이오필터로 처리할 때에 황화수소에 비하여 암모니아 및 휘발성 유기화합물의 성공적인 처리가 매우 어렵다.

한편 광촉매반응공정은 상온에서 수행되고 추가적인 약제가 불필요하며 최종산화물이 원래의 화합물에 비하여 일반적으로 독성이 거의 없어서 많이 활용되고 있다. 광촉매란 제거되는 유기 또는 무기물의 산화와 환원에 의하여 광반응을 촉진하는 촉매이다. 따라서 광촉매는 반응속도를 촉진하기 위하여 광반응과는 다른 반응 경로를 제공한다. 광촉매반응에서 밴드 갭 에너지보다 높은 에너지가 주어

졌을 때에 촉매표면은 활성화되고, 여기된 전자에 의하여 생성된 전자 수용체인 정공에 의하여 산화가 일어난다. 또한 양전하를 가진 정공은 물과 반응하여 강력한 산화제인 OH 라디칼을 생성한다. 이러한 광촉매반응공정을 바이오필터의 전 공정으로서 활용하여 폐가스를 전처리함으로써 휘발성 유기화합물을 함유한 폐가스를 처리하는 바이오필터의 처리효율이 제고되는 것이 최근까지 보고되었다[16-18]. 그러나 황화수소와 암모니아를 동시 함유한 폐가스를 처리하기 위한 광촉매반응기와 바이오필터로 구성된 세미피일릿 규모의 하이브리드시스템에 관한 연구는 거의 없는 편이다.

본 연구에서는 퇴비공장 또는 공공시설에서 발생하는 악취폐가스의 대표적인 제거대상 오염원이고 바이오필터로 처리할 때에 성공적인 처리가 어려운 황화수소와 암모니아를 동시 함유한 악취폐가스를 처리하기 위하여 바이오필터와 광촉매반응기로 구성된 하이브리드시스템을 적용하였다. 초기 운전조건으로서 낮은 농도의 황화수소와 상대적으로 높은 농도의 암모니아를 처리하고 점차적으로 황화수소의 농도를 제고하는 운전조건을 적용하였다. 동 운전조건 하에서 바이오필터와 광촉매반응기로 구성된 하이브리드시스템의 황화수소와 암모니아 각각의 제거 특성을 조사하고, 바이오필터의 미생물담체에 고정된 질화세균의 정량계수 및 하이브리드시스템의 적정운전조건을 구축하였다.

2. 실 험

2-1. Semi-pilot 하이브리드시스템 장치

2-1-1. Semi-pilot 하이브리드시스템

황화수소 및 암모니아 각각의 inlet load량과 농도를 여러 가지 단계에서 변화시켜서 황화수소와 암모니아 각각의 하이브리드시스템에서의 시간에 따른 처리추이를 관찰하기 위하여 황화수소와 암모니아를 동시 함유한 악취폐가스처리실험을 수행하였다. 실험의 수행을 위하여 아크릴을 소재로 한 바이오필터를 하향류 방식으로 운전하기 위하여 아크릴관(내경=9.5 cm; 길이=16 cm)의 5단으로 이루어진 반응기(총 높이=80 cm)를 제작하였다. 당 실험은 하이브리드시스템과 바이오필터시스템의 각각의 feed, 바이오필터 3단 및 exit에서 폐가스의 처리분석을 하였다. 바이오필터는 담체를 바이오필터 각 단에 7.5 cm의 높이로 각각 채워 넣어서 바이오필터의 총 유효높이는 37.5 cm로 하였다. 각 바이오필터는 temperature controller가 부착된 heating band로 감아서 반응기의 온도유지(30 °C)를 하였고 각 장치의 fitting은 swagelok fitting으로 사용하였다. 바이오필터에는 평균지름(Dp)이 3 mm인 입상 활성탄(GAC), 0.6 mm인 compost 및 자체 제작한 페타이어담체[19] 각각을 같은 부피로 혼합한 담체를 사용하였다. 담체의 일부는 유기담체(compost)로 선정하여 미생물에 필요한 무기영양소를 자체 공급하였고 바이오필터의 윗부분에서 peristaltic pump(Masterflex)를 사용하여 바이오필터 내의 담체의 pH와 수분 유지를 위하여 buffer solution을 바이오필터 위에서 밑으로 간헐적으로 공급되게 하였다. 한편 광반응기는 외경, 내경 및 길이가 각각 15 cm, 7 cm 및 42 cm인 환형의 pyrex관을 제작하여 306 nm에서 주파장을 갖는 36W UV-B 램프(417 mm(L)×18 mm(φ), 한성자외선)를 pyrex관의 내경 안에 삽입하였다. 그리고 pyrex관의 내경 및 외경 사이에는 지름이 1 cm인 glass bead를 충전시켰다. 폐가스가 pyrex관에 들어와서 접촉하는 pyrex관의 내부면과 glass bead의 표면은 Lee와 Lim[20]의 방법으로 광촉매 코팅 및 소성하였다. 광촉매졸(나노팩, P&T-31C)

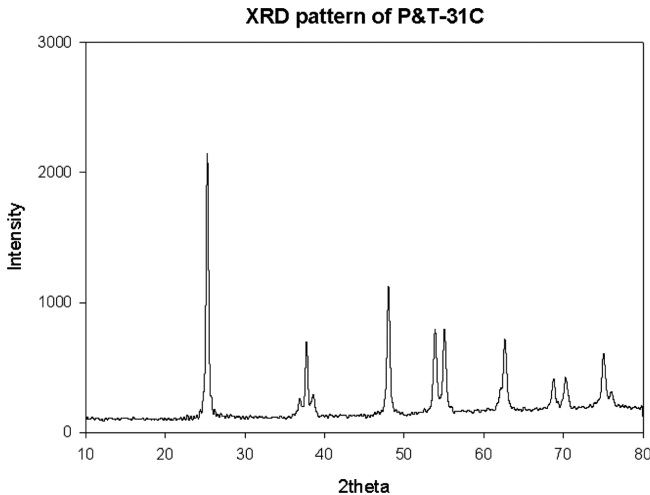


Fig. 1. XRD analysis of TiO₂ photocatalyst obtained by calcination of P&T-31C at 450 °C [Nanopac].

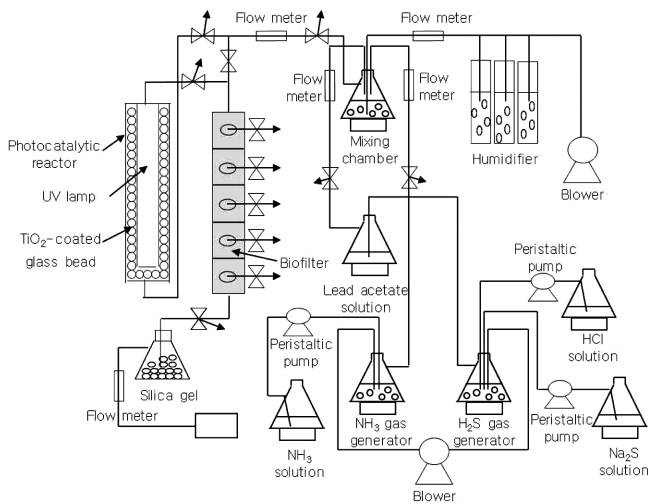


Fig. 2. Schematic diagram of semi-pilot hybrid system composed of a photocatalytic reactor and a biofilter.

의 소성 후 XRD 분석 패턴은 Fig. 1과 같이 전형적인 anatase형의 피크를 보이고 있다.

본 실험의 수행을 위하여 하이브리드시스템을 Fig. 2와 같이 구축하였다.

2-1-2. 황화수소 및 암모니아 함유 폐가스 공급장치

Blower (DBR-032, 동부산업기계공업; 토출압력, 0.4 Kg/cm², 최대유량, 1,650 L/min)에서 공급되는 공기는 항온수조(J-PW B2, 제일과학)에 의하여 약 40~50 °C로 유지되는 humidifier 칼럼 3개를 통과하여 상대습도가 95~99%를 유지하며 이 공급공기는 mixing chamber로 투입되었다. 이 mixing chamber에는 황화수소의 경우는

Na₂S 용액을 peristaltic pump(Masterflex)를 이용하여 염산에 공급하여 일정농도의 황화수소를 발생시키고 보조 blower(Youngnam Yasunnaga; 토출압력, 0.12 Kg/cm², 최대유량, 43 L/min)를 활용하여 발생한 황화수소 가스를 lead acetate 용액을 통과시킨 후에 mixing chamber에 공급하였다. 한편 암모니아의 경우는 황화수소의 경우와 같이 보조 blower를 활용하여 암모니아수에서 발생한 일정농도의 암모니아 가스를 mixing chamber에 공급하였다. Mixing chamber에서 가습된 공기와 황화수소 및 암모니아가스를 혼합하여서 바이오필터의 운전조건에 설정된 인입농도로 맞춘 후에 하향류 방식으로 바이오필터로 인입하였다. Blower에서 공기를 이송하는 관은 tygon관으로 사용하였고 mixing chamber에서 바이오필터까지는 황화수소의 경우 내산성이 있는 viton관을, 암모니아의 경우는 tygon관을 각각 사용하여 배관하였다.

2-2. Semi-pilot 하이브리드시스템 운전

황화수소 및 암모니아 혼합가스를 효율적으로 제거하기 위하여 Thiobacillus sp. IW를 미생물담체에 접종한 후에 반응슬러지를 순환시켜서 바이오필터 담체에 고정화시킨 후에 황화수소 및 암모니아를 동시 함유한 악취폐가스를 효율적으로 동시처리하기 위한 semi-pilot 하이브리드시스템을 Table 1과 같은 semi-pilot 규모의 운전조건으로 운전하였다. 본 운전조건의 전반 및 중반부에는 퇴비공장 등의 배기가스 특성을 고려하여 비교적 낮은 농도의 황화수소 및 비교적 높은 농도의 암모니아를 동시에 포함하고, 후반부에는 둘 다 비교적 높은 농도의 암모니아와 황화수소를 동시에 포함한 악취폐가스에 대한 semi-pilot 하이브리드시스템의 동적 특성을 관찰하였다. 황화수소 및 암모니아를 동시 함유한 악취폐가스의 처리를 위하여 semi-pilot 하이브리드시스템을 각각 50일(2회/1일의 회수로 총 100회 실험값 측정) 동안 30 °C의 온도조건 하에서 semi-pilot 규모의 운전조건으로 운전하였다.

2-3. Semi-pilot 하이브리드시스템의 바이오필터 미생물 접종 및 질화세균 군 측정

2-3-1. 미생물 고정화

황화수소에 대한 분해능이 있는 미생물을 하이브리드시스템의 바이오필터 담체에 접종하기 위하여 Thiobacillus sp. IW를 부산대학교에서 분양받아 참고문헌[21]에서 사용한 방법으로 배양하고 바이오필터 담체에 접종하였다. 한편 암모니아의 분해균주의 접종을 위해서 암모니아의 질산화와 탈질화를 위하여 경산수질관리소의 반응슬러지를 연속적으로 recycle 주입하여 바이오필터의 페타이어담체에 고정화시켰다. 반응슬러지에 포함된 질화세균의 바이오필터담체 고정화를 확인하기 위하여 하이브리드시스템의 운전 후에 바이오필터 담체인 활성탄과 compost 및 페타이어담체 각각에 부착된 암모니아산화세균과 아질산산화세균을 gene probe[22,23]를 적용하여 혼성화하고 계수하였다.

Table 1. Experimental schedule for feed conditions of hydrogen sulfide and ammonia

Description	stage 1 (10 days)	stage 2 (10 days)	stage 3 (10 days)	stage 4 (5 days)	stage 5 (5 days)	stage 6 (5 days)	stage 7 (5 days)
Q	10 L/min (0.6 m ³ /hr)	20 L/min (1.2 m ³ /hr)	20 L/min (1.2 m ³ /hr)	10 L/min (0.6 m ³ /hr)	10 L/min (0.6 m ³ /hr)	10 L/min (0.6 m ³ /hr)	10 L/min (0.6 m ³ /hr)
C _{go} (H ₂ S)	25 ppm	12 ppm	12 ppm	25 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm
C _{go} (NH ₃)	240 ppm	120 ppm	180 ppm	160 ppm	160 ppm	240 ppm	240 ppm

Table 2. Oligonucleotide probes used in FISH of nitrifying bacteria

Gene Probe	Probe sequence (5'Æ°E3'Ø)	Target site*	Target organism	References
NSO190	CGATCCCTGCTTTTCTCC	190-208	Ammonia-oxidizing bacteria	[22]
NIT3	CCTGTGCTCCATGCTCCG	1030-1047	Nitrite-oxidizing bacteria	[23]
CNIT3	used as competitor together with NIT3			

*16S rRNA position according to *E. coli* numbering

2-3-2. FISH법을 이용한 질화세균 군 정량분석

2-3-2-1. 시료 고정

채취한 시료를 바로 4% paraformaldehyde solution에 24시간 이상 고정하였다. 고정된 시료를 polycarbonate membrane filter(pore size 0.2 µm, ϕ25 mm)에 5 ml 씩 여과한 후, phosphate buffered saline(1×PBS) 1 ml을 여과하였다. 여과된 filter를 50%, 80%, 99% 0.5 ml ethyl alcohol에 차례로 각각 3분 동안 담구어 탈수여과한 후 filter를 공기 중에 건조시켰다.

2-3-2-2. Gene probe

사용한 gene probe의 염기서열은 Table 2와 같이 주문 제작 (TaKaRa, Japan)하였다. 암모니아산화세균의 동정에는 NSO190[22], 그리고 아질산산화세균의 동정은 NIT3[23]을 사용하였다. 이때 NSO190, NIT3 probe는 CY3 (indocarbocyanine dye)으로 각각 표지하였다.

2-3-2-3. Fluorescence *In situ* Hybridization

Filter의 ethyl alcohol이 완전히 건조되었을 때 미리 예열시켜 둔 16 µl의 hybridization solution[0.9 M NaCl, 20 mM Tris-HCl; pH 7.4, 0.01% SDS, formamide(농도 NIT3 40%; NSO190 55%)]과 각각의 rRNA targeted oligonucleotide probe 3 µl를 첨가하여, 46 °C에서 90 분간 hybridization chamber에서 배양하였다. NIT3-group을 검색할 때는 mismatching을 방지하기 위해 gene probe NIT3에 동일한 양의 CNIT3 probe를 첨가하여 혼성화하였다[22]. 배양 후 배양온도보다 2 °C 높은 온도에서 미리 예열시킨 hybridization washing solution [20 mM Tris-HCl; pH 7.4, 5 mM EDTA, 0.01% SDS, NaCl(농도 NIT3·NSO190 0.056 mM)]으로 5분 동안 filter를 세척하였다. 세척 후, 총 세균수 측정을 위한 DAPI(4'-6-diamidino-2-phenylindole, sigma, 0.11 µg/ml) 염색을 5분간 암실에서 실행한 후[24], 형광현미경 (Axiolplan 2, Zeiss)으로 관찰하였다. 총세균수는 UV filter(G365, LP395, FT420)로 관찰하였다.

2-4. 황화수소 및 암모니아 분석방법

Flame photometric detector(FPD)와 silica capillary column(30 m×0.32 mm, 4 µm thickness)을 장착한 가스크로마토그래피(GC-2010AF, Shimadzu)를 RiGas에서 주문하여 구입한 황화수소(1 ppmv) 및 암모니아(15.4 ppmv) 각각의 표준가스로 calibration을 수행하였고 injection port, 오븐 및 detector의 온도는 각각 100 °C, 50~230 °C와 225 °C를 유지하였다. 공기, 헬륨 및 수소의 유량은 82, 4 및 85 ml/min을 유지하였다. 황화수소 또는 암모니아를 각각 함유한 폐가스가 들어가는 바이오필터의 인입구, 처리되어 나오는 배출구 및 바이오필터 3단에 용량이 1 L인 테트라 백을 연결시켜서 가스크로마토그래피(GC-2010AF, Shimadzu) 또는 황화수소 및 암모니아용 검지관 (Gastec, 4LK-4LT 및 4L-4LL(황화수소), 3L-3La 및 3M(암모니아))을 사용하여 각각의 가스내의 황화수소 및 암모니아의 농도를 측정하였다.

2-5. 미생물담체의 pH, 밀도, 내부공극률 및 moisture 양 측정

바이오필터 내부에 장착된 미생물담체의 pH 및 moisture 양 조절은 원활한 바이오필터의 운전을 위하여 반드시 필요한 요소이다. 담체의 적정 pH 유지를 위하여 Lim과 Park[21]이 사용한 buffer solution을 peristaltic pump(Masflex)를 사용하여 semi-pilot 바이오필터 하단바닥까지 떨어지지 않을 정도로 미량(2 ml/hr)으로 바이오필터 상부로부터 간헐적으로 바이오필터담체에 공급하였다. 그러나 semi-pilot 바이오필터 운전 후반부의 운전조건에 따라서 황화수소 부하량이 증가함에 따라서 buffer solution 공급유량을 4 ml/hr로 체고하여 semi-pilot 바이오필터로 수시로 공급하였다. 담체의 pH, 밀도, 내부공극률 및 moisture 양을 Lee 등[26]의 방법으로 각각 구하였다.

2-6. Semi-pilot 하이브리드시스템의 제거효율 및 제거성능

하이브리드시스템의 황화수소와 암모니아 처리효율을 Eq. (1)에 준하여 각각 계산하였다.

$$\text{Removal efficiency(\%)} = \frac{C_i - C_o}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

where C_i and C_o denote the concentrations of hydrogen sulfide or ammonia of waste air fed to the process of concern and waste air treated by the process of concern, respectively.

또한 하이브리드시스템의 황화수소 또는 암모니아 부하 및 제거용량을 각각 Eq. (2) 및 Eq. (3)에 준하여 계산하였다.

$$\text{Inlet load(g/m}^3\text{/h)} = \frac{C_i}{\tau} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Elimination capacity(g/m}^3\text{/h)} = \frac{C_i - C_o}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

where C_i , C_o and τ denote the concentrations(g/m³) of hydrogen sulfide or ammonia of waste air fed to the process of concern and waste air treated by the process of concern, and retention time(h) of biofilter, respectively.

여기서 하이브리드시스템의 황화수소 또는 암모니아에 대한 부하 및 제거용량은 하이브리드시스템을 구성하는 바이오필터의 단위용적 당 하이브리드시스템의 황화수소 또는 암모니아에 대한 단위시간 당 부하 및 제거용량을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Semi-pilot 하이브리드시스템의 악취폐가스처리 실험결과

Semi-pilot 하이브리드시스템의 feed 입구, 처리가스의 출구 및 각 sampling port에서 측정된 황화수소와 암모니아의 농도 추이 및 제거효율은 각각 Figs. 3~4 및 Figs. 5~6과 같다. 한편 황화수소와 암모니아를 함유한 폐가스를 각각 *Thiobacillus* sp. IW와 반송슬러지를

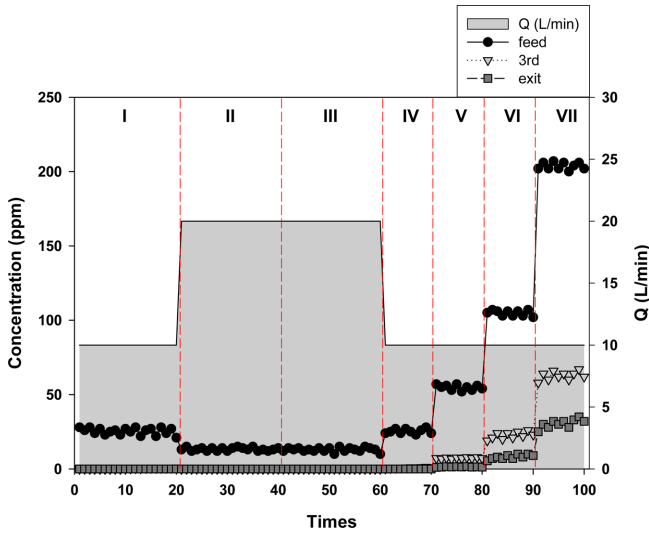


Fig. 3. Various hydrogen sulfide concentrations of semi-pilot hybrid system at each sampling port versus experimental times.

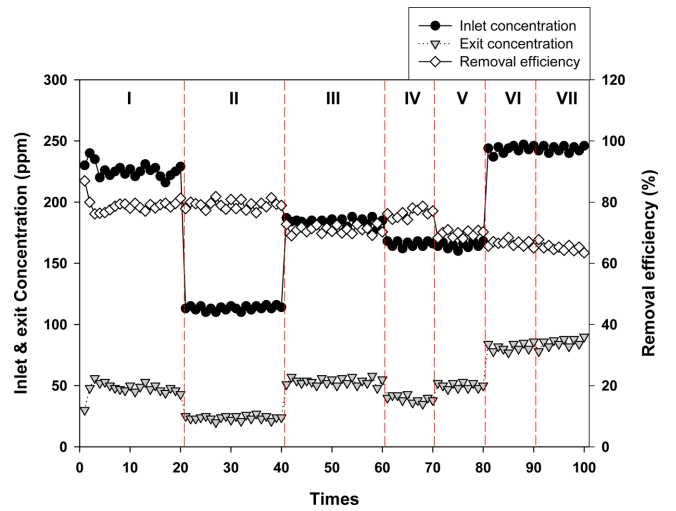


Fig. 6. Removal efficiency, inlet and exit concentrations of ammonia versus times.

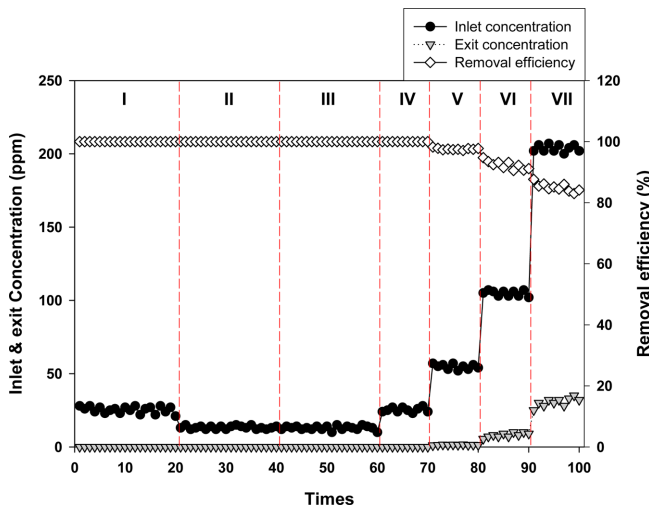


Fig. 4. Removal efficiency, inlet and exit concentrations of hydrogen sulfide versus times.

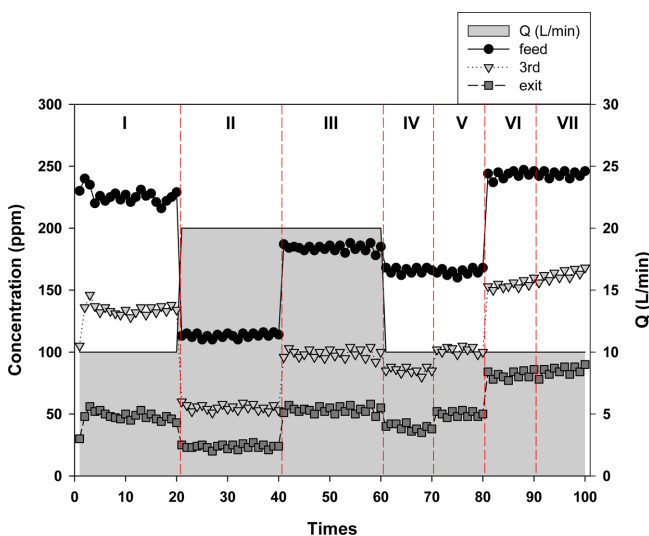


Fig. 5. Various ammonia concentrations of semi-pilot hybrid system at each sampling port versus experimental times.

집중한 바이오필터만으로 또는 광촉매반응기를 전처리공정으로 추가하여 처리하는 악취 폐가스처리시스템들의 특성 및 운전성능은 Table 3과 같이 보고되었다. 황화수소 및 암모니아를 동시 처리한 실험실 규모의 바이오필터시스템[unpublished data]에서 황화수소의 제거효율은 황화수소만을 포함한 폐가스를 처리하는 바이오필터시스템[21]과 비슷한 93%이었다. 그러나 암모니아의 제거효율은 암모니아만을 포함한 폐가스를 처리하는 바이오필터시스템[26]의 약 80% 보다 훨씬 감소하여 약 53%를 유지하였다. 한편 semi-pilot scale 운전조건에서 황화수소 및 암모니아를 동시 처리한 바이오필터시스템[15]의 황화수소 제거효율은 약 80%이었고 암모니아의 제거효율은 약 50% 정도이었다. 같은 semi-pilot scale 운전조건에서 황화수소 및 암모니아를 동시 처리하기 위하여 UV/광촉매반응기를 전 공정으로 추가한 semi-pilot 하이브리드시스템의 황화수소에 대한 제거효율은 83%로서 semi-pilot 바이오필터시스템[15]의 경우보다 약 4% 증가하였다. 한편 Table 1의 4 및 5단계 운전조건에서 황화수소 농도가 증가할 때 암모니아에 대한 제거효율은 80%에서 70%로 감소하였고 6 및 7단계 운전조건에서와 같이 황화수소 농도를 계속 증가시켰을 때 암모니아에 대한 제거효율은 65%로 다소 감소하였다. 따라서 semi-pilot 하이브리드시스템의 암모니아에 대한 제거효율은 65%로서 semi-pilot 바이오필터시스템[15]을 기준으로 30% 증가하였다. 그러므로 UV/광촉매반응기를 전 공정으로 추가한 하이브리드 시스템은 황화수소보다 암모니아의 제거효율 향상에 더욱 기여를 하였다. 또한 바이오필터시스템으로 황화수소와 암모니아를 동시처리 시에 암모니아만을 처리하는 경우보다 저하되는 암모니아 제거효율을 개선하였다.

Semi-pilot 하이브리드시스템으로 황화수소와 암모니아의 동시제거를 할 때에 황화수소의 최대 제거용량은 Figs. 7~8에서와 같이 약 60 g/m³/h이었다. 또한 암모니아의 최대 제거용량은 Figs. 9~10에서와 같이 약 37 g/m³/h이었다. 한편 semi-pilot 바이오필터시스템[15]으로 황화수소와 암모니아의 동시제거를 할 때에 황화수소와 암모니아의 최대 제거용량은 각각 약 55 및 30 g/m³/h이었다. 제거용량은 제거효율과 부하의 곱으로 산출된다. 따라서 본 semi-pilot 하이브리드 시스템은 semi-pilot 바이오필터시스템[15]을 기준으로 황화수소보다 암모니아 제거율 향상(30%)에 더욱 기여를 하였으므로 전술한 바

Table 3. Performance of H₂S and/or NH₃-containing malodorous waste-air treatment system (biofilter-only or photocatalytic reactor+biofilter) using *Thiobacillus sp. IW*¹ and/or return sludge² as inoculated microbes

Malodorous waste-air treatment system			Target pollutant		Removal efficiency(%)		Used microbes	Reference
Photocatalytic reactor	Biofilter	Flow rate (L/min)	H ₂ S	NH ₃	H ₂ S	NH ₃		
N/A	O	2	O	N/A	95	N/A	1	[21]
O	O	2	O	N/A	98*	N/A	1	[20]
N/A	O	2	N/A	O	N/A	80	2	[26]
N/A	O	2	O	O	93	53	1, 2	[unpublished data]
N/A	O	20	O	O	79	50	1, 2	[15]
O	O	20	O	O	83	65	1, 2	[This study]

[1] Photocatalytic reactor is a pre-treatment process prior to a biofilter process.

[2] * indicates a removal efficiency of H₂S at the same inlet load as in [21].

[3] "O" denotes a process that composes the malodorous waste-air treatment system.

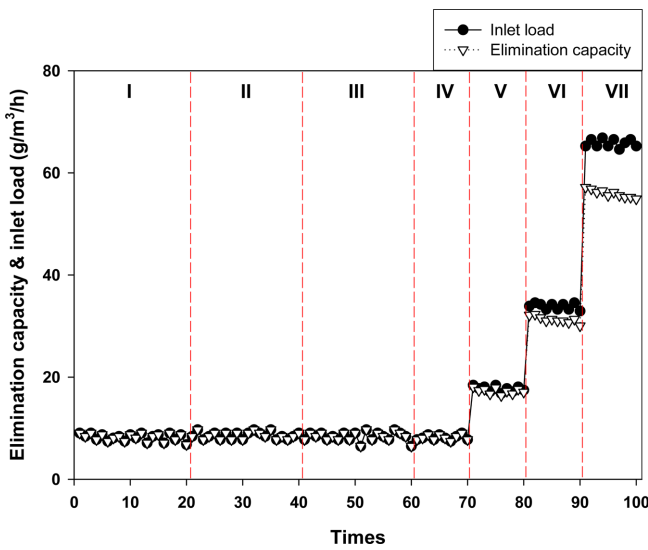


Fig. 7. Elimination capacity and inlet load of hydrogen sulfide versus times.

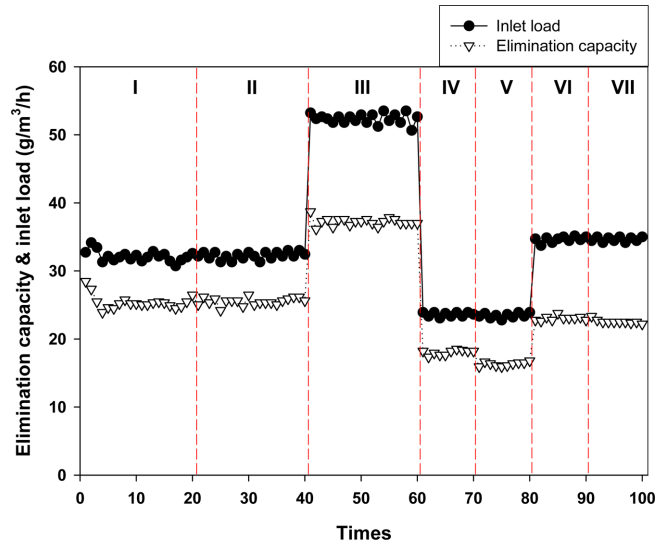


Fig. 9. Elimination capacity and inlet load of ammonia versus times.

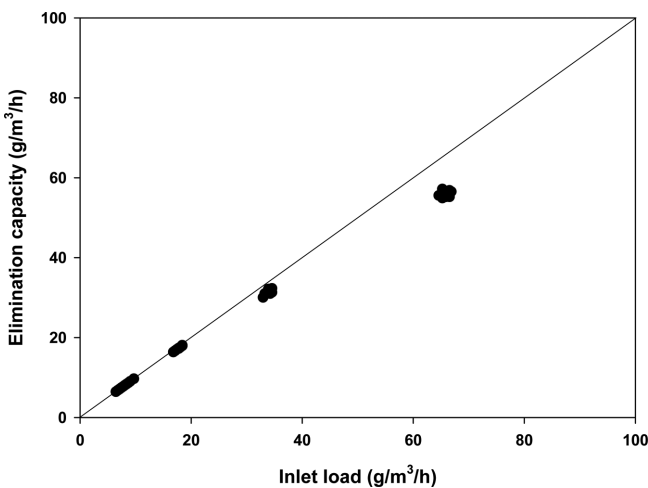


Fig. 8. Elimination capacity versus inlet load of hydrogen sulfide at the exit of semi-pilot hybrid system.

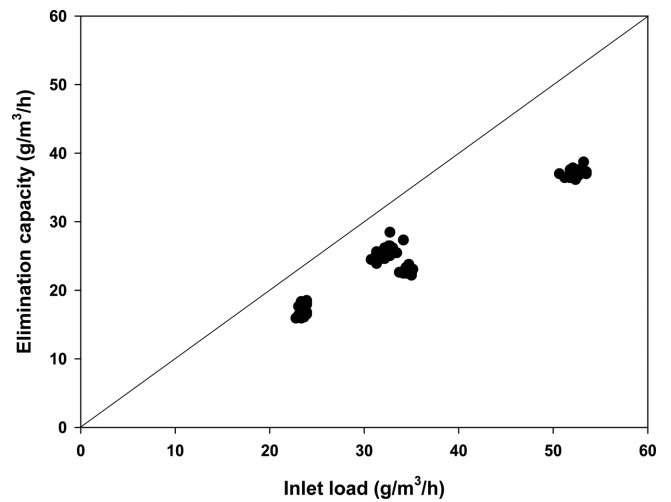


Fig. 10. Elimination capacity versus inlet load of ammonia at the exit of semi-pilot hybrid system.

와 같이 황화수소보다 암모니아 최대 제거용량 체고(약 23.3%)에 더욱 기여하였다.

3-2. FISH법에 의한 질화균 개체수 산정결과

암모니아산화세균의 동정에는 NSO190[22] 그리고 아질산산화세

균의 동정은 NIT3[23]을 사용하였다. 이때 NSO190, NIT3 probe는 CY3(indocarbocyanine dye)으로 각각 표시하였다. 바이오필터에서 채취한 페타이어 미생물담체에서 CY3 (indocarbocyanine dye)으로 표시된 NSO190, NIT3 probe의 형광사진은 각각 Figs. 11a-b와 같다. 바이오필터의 1단에서 채취한 미생물 담체 중 페타이어담체에서는

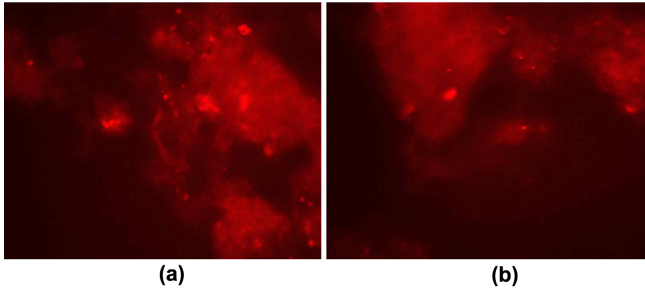


Fig. 11. Probe fluorescence-tagged by CY3 in waste-tire crumb media (Axiolab, Xeiss, Germany): a. NSO190; b. NIT3.

암모니아산화세균은 $1.4460 \times 10^8/g$ (4.0%), 아질산산화세균은 $3.8767 \times 10^8/g$ (10.2%)이었고 활성탄 및 compost에서는 암모니아산화세균은 $1.4768 \times 10^8/g$ (4.3%), 아질산산화세균은 $3.3844 \times 10^8/g$ (9.2%)이었다 [괄호안의 수치는 총 세균 수에 대한 비율임].

3-3. 바이오필터 담체 pH 및 함수율

Semi-pilot 하이브리드시스템에서의 바이오필터 내부의 미생물 담체의 pH는 5.2~6.6이었고 함수율도 semi-pilot 바이오필터시스템[15]의 경우와 거의 같았다.

4. 결 론

Semi-pilot 하이브리드시스템의 황화수소와 암모니아에 대한 제거효율은 각각 약 83% 및 약 65% 정도이었다. 따라서 semi-pilot 바이오필터시스템(control)의 경우보다 황화수소 및 암모니아에 대한 제거효율은 각각 4% 및 30% 정도 증가하였다. 또한 황화수소와 암모니아의 동시제거를 할 때에 황화수소와 암모니아의 최대 제거용량은 각각 약 60 및 37 $g/m^3/h$ 이었다. 따라서 semi-pilot 바이오필터시스템(control)의 경우보다 황화수소 및 암모니아에 대한 최대 제거용량은 각각 9.1% 및 23.3% 증가하였다. 한편 semi-pilot 하이브리드시스템 운전 후에 채취한 미생물 담체에서의 질화세균수로서 암모니아산화세균은 $1.4460 \times 10^8/g$, 아질산산화세균은 $3.8767 \times 10^8/g$ 이었고 활성탄 및 compost에서는 암모니아산화세균은 $1.4768 \times 10^8/g$, 아질산산화세균은 $3.3844 \times 10^8/g$ 이었다. 이와 같이 semi-pilot 바이오필터시스템으로 황화수소와 암모니아를 동시처리 시에 암모니아만을 처리하는 경우보다 저하되는 암모니아의 제거효율 및 제거용량을 semi-pilot 하이브리드시스템을 적용함으로써 개선하였다.

감 사

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

References

- Lebrero, R., Gondim, A. C., Perez, R., Garcia-Encina, P. A. and Munoz, R., "Comparative Assessment of a Biofilter, a Biotrickling Filter and a Hollow Fiber Membrane Bioreactor for Odor Treatment in Wastewater Treatment Plants," *Water Res.*, **49**, 339-

- 350(2014).
- Chung, Y.-C., Huang, C. and Tseng, C.-P., "Operation Optimization of *Thiobacillus thio-parus* CH11 in a Biofilter for Hydrogen Sulfide Removal," *J. Biotechnol.*, **52**, 31-38(1996).
- Chung, Y.-C., Huang, C. and Tseng, C.-P., "Biodegradation of Hydrogen Sulfide by a Laboratory-scale Immobilized *Pseudomonas putida* CH11 Biofilter," *Biotechnol. Progr.*, **12**, 773-778(1996).
- Chung, Y.-C., Huang, C. and Tseng, C.-P., "Biological Elimination of H_2S and NH_3 from Wastegases by Biofilter Packed with Immobilized Heterotrophic Bacteria," *Chemosphere*, **43**, 1043-1050 (2001).
- Chung, Y.-C., Huang, C., Tseng, C.-P. and Pan, J. R., "Biotreatment of H_2S and NH_3 -containing Waste Gases by co-immobilized Cells Biofilter," *Chemosphere*, **41**, 329-326(2000).
- Oyarzun, P., Arancibia, F., Canales, C. and Aroca, G. E., "Bio-filtration of High Concentration of Hydrogen Sulfide Using *Thiobacillus thio-parus*," *Process Biochem.*, **39**(2), 165-170(2003).
- Cho, K.-S., Ryu, H. W. and Lee, N. Y., "Biological Deodorization of Hydrogen Sulfide Using Porous Lava as a Carrier of *Thiobacillus thio-oxidans*," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **90**, 25-31(2000).
- Wani, A. H., Branion, M. R. and Lau, A. K., "Effects of Periods of Starvation and Fluctuating Hydrogen Sulfide Concentration on Biofilter Dynamics and Performance," *J. Hazard. Mater.*, **60**, 287-303(1998).
- Islander, R. I., Deviny, J. S., Mansfield, F., Postyn, A. and Shin, H., "Microbial Ecology of Crown Corrosions in Sewers," *J. Environ. Eng.*, **117**, 751-770(1990).
- Cox, H. H. J. and Deshusses, M. A., "Co-treatment of H_2S and Toluene in a Biotrickling Filter," *Chem. Eng. J.*, **87**, 101-110(2002).
- Ramiro, G. M. and Danny, L. R., "Compatibility of Ammonia Suppressants Used in Poultry Litter with Mushroom Compost Preparation and Production," *Bioresour. Technol.*, **97**(14), 1679-1686(2006).
- Kim, K. Y. and Choi, H. L., "On Site Evaluation on Odor Emissions from Livestock Manure Composting Facilities in the Han River Basin," *J. Anim. Sci. & Technol.*, **43**(6), 1005-1018(2001).
- Kazutaka, K., Takashi, O., Mitihiro, Y., Akane, K., Takako, N., Sigenori, M. and Tomoko, N., "Emissions of Malodorous Compounds and Greenhouse Gases from Composting Swine Feces," *Bioresour. Technol.*, **56**, 265-271(1996).
- Chung, Y. J., "Odor Removal by Using Compost and Granular Scrap Tires," *Korean Society of Water and Wastewater*, **13**(1), 43-50.
- Lee, E. J., Park, H. and Lim, K.-H., "Semi-pilot Scaled Biofilter Treatment of Malodorous Waste Air Containing Hydrogen Sulfide and Ammonia: 1. Performance of Biofilter Packed with Media with Immobilized *Thiobacillus* sp. IW and return sludge," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **51**(5), 1-7(2013).
- Lim, K.-H., Park, S. W., Lee, E. J. and Hong, S. H., "Treatment of Mixed Solvent Vapors with Hybrid System Composed of Biofilter and Photo-catalytic Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**, 70-79(2005).
- Mohseni, M. and Prieto, L., "Biofiltration of Hydrophobic VOCs Pretreated with UV Photolysis and Photocatalysis," *Int. J. Environ. Technol. Manag.*, **9**, 47-58(2008).
- Hinojosa-Reyes, M., Rodriguez-Gonzalez, V. and Arriaga, S., "Enhancing Ethylbenzene Vapors Degradation in a Hybrid System

- Based on Photocatalytic Oxidation UV/TiO₂-n and a Biofiltration Process;" *J. Hazard. Mater.*, **209-210**, 365-371(2012).
19. Lim, K.-H., Jung, Y.-J., Park, L. S. and Min, K.-S., "Preparation and Characteristics of Media from Waste Tire Powder for Wastewater Treatment;" *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **39(5)**, 600-606(2001).
 20. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Transient Behavior of Hybrid System Composed of a Photo-Catalytic Reactor and a Biolter to Treat Waste-Air Containing Highly Concentrated-Hydrogen Sulde with High Loading;" *J. Chem. Eng. Jpn.*, **46(9)**, 636-647(2013).
 21. Lim, K.-H. and Park, S.-W., "Transient Behavior of Biofilter Inoculated with *Thiobacillus* sp. IW to Treat Waste-air Containing Hydrogen Sulfide;" *Korean J. Chem. Eng.*, **23(6)**, 965-971(2006).
 22. Wagner, M., Rath, G., Koops, H. P., Foos, J. and Amann, R., "In situ Analysis of Nitrifying Bacteria in Sewage Treatment Plants;" *Wat. Sci. Technol.*, **34**, 237-244(1996).
 23. Schramm, A., Larsen, L. H., Revsbech, N. P., Ramsing, N. B. and Amann, R., "Identification and Activities *in situ* of Nitrosospira and *Nitirospira* sp. as Domonant Population in a Nitrifying Fluidized Bed Reactor;" *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**, 3480-3485 (1998).
 24. Hicks, R., Amann, R. and Stahl, D. A., "Dual Staining of Natural Bacterioplankton with 4,6-diamidino-2-phenylindole and Fluorescent Oligonucleotide Probes Targeting Kingdom Level 16S rRNA Sequences;" *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**, 2158-2163(1992).
 25. Glckner, F. O., Fuchs, B. M. and Amann, R., "Bacterioplankton Composition of Lake and Oceans: A First Comparison Based on Fluorescence in situ Hybridization;" *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**, 3721-3726(1999).
 26. Lee, E. J., Park, S. W., Nam, D. V., Chung, C. H. and Lim, K.- H., "Treatment of Malodorous Waste Air Containing Ammonia Using Biofilter System;" *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48(3)**, 391-396(2010).