

총설(Review)

생물학적 처리기술을 이용한 대기오염 제어

원양수*

영남대학교 환경공학과
712-749 경북 경산시 대동 214-1

(2006년 10월 20일 접수; 2006년 11월 27일 채택)

Biotreatment Technologies for Air Pollution Control

Yang-Soo Won*

Department of Environmental Engineering, Yeungnam University,
214-1 Dae-dong, Gyeongsan City, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received for review October 20, 2006; Revision accepted November 27, 2006)

요 약

미생물을 이용하여 생물분해 가능한 휘발성유기물질과 악취물질을 처리하는 생물학적 대기오염처리 기술은 기존의 일반적으로 사용되고 있는 방법에 비해 상대적으로 최근에 개발된 방법이다. 생물학적 방법에 의한 대기오염물질 처리는 기존의 처리방법을 대체할 수 있는 방법으로 각광을 받고 있다. 생물학적 처리방법은 유기화합물 또는 악취가 포함된 저농도 고유량의 공기를 처리하는데 효과적이다. 생물학적 처리방법은 기존의 소각 또는 흡착 방법에 비해 여러 장점을 가지고 있다. 주요 장점으로 처리비용이 저렴하고, 2차 오염물질이 발생되지 않으며, 화학물질이 사용되지 않고, 에너지 사용이 적으며, 상온에서의 운전 등이다. 생물학적 방법 중 생물여과법, 생물살수여과법, 생물세정법 세가지 방법이 널리 이용되고 있다. 이들 방법중 생물여과법이 가장 많이 이용되고 있으나 실제 적용에 있어 여러 제약이 있어 이를 해결하기 위한 생물학적 방법들에 대한 연구가 수년 전부터 수행되어 왔다. 생물살수여과법은 생물여과법에 비해 다소 복잡하나 난분해성 물질이나 분해과정에서 산이 생성되는 경우 효과적으로 이용될 수 있다. 본 연구에서는 대기오염제어를 위한 생물여과법, 생물살수여과법, 생물세정법의 기본원리와 이론 및 실용적 내용을 다루었다. 특히 생물학적 방법들의 운전 인자와 성능에 미치는 영향인자 및 비용평가 등에 대해 조사 분석하였으며, 생물살수여과법에 대해서는 좀 더 집중적으로 고찰하였다.

주제어 : 생물여과법, 생물살수여과법, 생물세정법, 대기오염제어, 악취, 휘발성유기물질

Abstract—Biological treatment is a relatively recent air pollution control technology in which off-gases containing biodegradable odors and volatile organic compounds(VOCs) are vented through microbes. It is a promising alternative to conventional air pollution control methods. Bioreactors for air pollution control have found most of their success in the treatment of dilute and high flow waste air streams containing VOCs and odor compounds. They offer several advantages over traditional technologies such as incineration or adsorption. These include lower treatment costs, absence of formation of secondary pollutants, no spent chemicals, low energy demand and low temperature treatment. The three most widely used technologies are described, namely biofiltration, biotrickling filtration, bioscrubbing. The most widely used bioreactor for air pollution control is biofilter, but it has several limitations. In the past years major progress has been accomplished in the development of vapor phase bioreaction systems, for solving problems of biofilter. Biotrickling filters are more complex than biofilters, but are usually more effective, especially for the

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yswon@yu.ac.kr

treatment of compounds which are difficult to degrade or compounds that generate acidic by-products. This paper reviews fundamental and theoretical/practical aspect of air pollution control in biofilter, biotrickling filter and bioscrubber, focusing more extensively on biotrickling filtration. Special emphasis is given to the operating parameters and the factors influencing performance for air pollution control, and cost estimation in biotreatment technologies.

Key words : Biofilter, Biotrickling filter, Bioscrubber, Air pollution control, Volatile organic compounds (VOCs), Odors

1. 서 론

생물학적 방법으로 대기오염물질을 처리하는 방법은 1923년 Bach에 의해 하수처리장에서 발생하는 악취물질인 H₂S 제거를 생물학적 방법으로 처리하는 이론을 최초로 제시한 후 1950년대부터 하수/분뇨처리장, 퇴비시설에서 발생하는 악취를 처리하는 방법으로 미생물을 이용한 토양탈취법(soil biofilter)이 이용되어 왔다[1,2]. 최근에는 생물학적 방법으로 다양한 종류의 대기오염물질을 제거하는 기술이 연구되고 있는데, 특히 광화학스모그를 유발하는 휘발성유기물질(VOCs: Volatile Organic Compounds) 처리에 대한 기술은 실용화 가능성이 매우 높아지고 있으며, 배연가스 처리에 대한 연구 까지도 시도되고 있다[3,4]. 현재 VOCs처리에는 활성탄 흡착법, 소각, 촉매소각, 응축 등의 물리·화학적 방법들이 이용되어 있으나, 흡착방법은 VOCs를 최종적으로 처리하기 위해 냉각, 탈착, 활성탄 재생 등의 후처리 시설이 필요하고, 소각/응축방법은 배출가스중 농도가 높을 경우에만 적용이 가능하

고 2차 오염물질이 발생하는 등 여러 문제점을 가지고 있다 [5-7]. 대기오염물질의 생물학적 처리방법은 기존의 방법과 달리 end of pipe 공정인 친환경적인 방법으로서 처리 후 부산물이 거의 없고, 화학적 처리방법과 달리 주입되는 화학약품이 없고, 폐수/폐기물 발생이 없으며 또한 에너지 소비량도 매우 낮아 처리비용이 저렴하고 적용범위가 넓어 기존 처리방법의 단점을 보완할 수 있는 대안으로 각광을 받고 있다. 석유, 도장/피복, 식품, 접착제, 종이/펄프, 금속/주물, 축산, 가구, 향료/향신, 화학물질제조/저장, 하·폐수처리 등의 산업에서 배출되는 악취 및 VOCs 등의 대기오염물질을 생물학적 방법으로 처리가 가능하다[1].

Table 1은 생물여과법 및 기존에 대기오염제어 방법의 장단점을 비교하여 나타내었다. 생물여과법은 기존의 대기오염 처리 방법에 비해 원리가 간단하고 시설비용과 운전비용이 저렴하며, 또한 저농도의 대기오염물질을 효과적으로 처리할 수 있으며 탑 내 압력손실이 작다. 단점으로는 생물학적 방법 이므로 외부 환경(온도, pH, 습도, 농도변화, 독성 등)에 민감

Table 1. Comparison of biofiltration, biotrickling filtration and conventional air pollution control techniques[8]

Control Technology	Advantages	Disadvantages
Biofiltration	<ul style="list-style-type: none"> - Simple and low cost technology - Low operating and capital costs - Effective removal of low concentrations - Low pressure drop - No further waste streams produced 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensitive for toxic compounds - Need acclimation with targets - Less suitable for high concentrations - Moisture and pH sometimes difficult to control - Particulate matter may clog the bed
Wet Scrubbing	<ul style="list-style-type: none"> - Medium capital costs - Can operate with particulate in gas stream - Relatively small footprint - Ability to handle variable loads - Well proven technology 	<ul style="list-style-type: none"> - Very high operating costs - Reduced performance by scale deposit - Need for complex chemical feed systems - Does not remove most VOCs - Requires toxic and dangerous chemicals
Carbon Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> - Short retention time/small unit - Consistent, reliable operation - Moderate capital costs 	<ul style="list-style-type: none"> - extremely high operating costs - Carbon life reduced by moist - Creates secondary waste streams (spent carbon) - Medium pressure drop
Incineration	<ul style="list-style-type: none"> - Effective removal of compounds irrespective of nature and concentration - Suitable for very high loads Performance is uniform and reliable - Small footprint 	<ul style="list-style-type: none"> - High operating and capital costs - High flow/ low concentrations not cost-effective - Usually requires additional fuel - Creates a secondary waste stream (NOx) - Scrutinized by the public

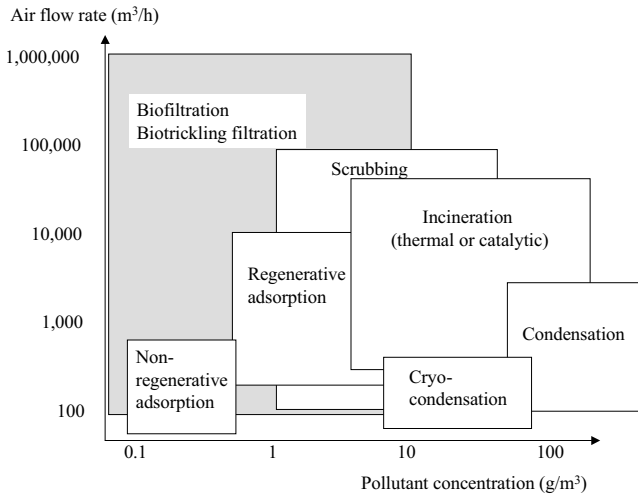


Figure 1. Applicability of various air pollution control technologies based on air flow rates and concentrations to be treated[10].

하며, 처리물질이 바뀌면 순응이 필요하다. 또한 생물학적 난분해성 물질의 경우 순응이 길며 처리속도가 다소 늦은 것이 문제점으로 지적되고 있다[1,8,9].

Figure 1에는 대기오염물질 처리에 이용되는 기존의 처리 기술별 처리 가능한 농도와 처리용량을 나타내고 있다. Figure 1에 나타낸바와 같이 생물학적 처리 방법은 10 g/m³ (toluene 기준 2400 ppm)에서부터 0.1 g/m³의 저농도 VOCs를 10⁶ m³/h까지 오염된 많은 량의 공기를 처리할 수 있는 반면, 소각(촉매소각포함), 응축법 등은 저용량 고농도 VOC를 처리할 수 있는 방법이다[10]. 현재 산업체에서 통상적

로 배출되고 있는 VOCs/악취 배출농도와 배출 유량을 감안한다면 생물학적 처리 방법은 기존의 처리 방법을 대체할 수 있는 실용화 가능성이 크고 경제성이 높은 기술이다[3,11].

현재 대기오염물질 처리를 위한 생물학적 방법으로는 biofilter(생물여과법), biotrickling filter(생물살수여과법), bioscrubber(생물세정법), membrane bioreactor(생물막법), foamed emulsion bioreactor(생물거품유화법), activated sludge/suspended bioreactor(활성슬러지/생물부유반응법), rotating biological contactor(생물회전접촉법) 등이 있다[8,9,11].

이들 방법중 생물여과법이 가장 먼저 실용화 되어 1950년대부터 토양을 매체로 하수, 분뇨, 부패취가 발생하는 시설에서 발생하는 악취물질(H₂S, NH₃, mercaptane, dimethyl amine)을 처리하는데 이용되어 왔으며, 1980부터 퇴비 및 부식질 등을 담체로 이용하여 VOCs 등 다양한 대기오염물질 제어기술에 대한 연구가 진행되고 있다[12-15]. 생물살수여과법과 생물세정법은 광화학스모그 원인물질인 VOCs 제어를 위한 대책이 강화됨에 따라 독일, 네덜란드, 스위스 등의 유럽 국가를 중심으로 1980년대부터 연구가 본격적으로 시작되어 현재 실제 처리 공정 적용 사례가 확대되고 있다. 반면, 활성오니법, 생물회전접촉법은 하·폐수처리에 오래전부터 널리 사용되었던 방법이나 대기오염물질처리 방법에 있어서는 효율과 경제성 낮아 적극적으로 검토되지 못하고 있다. 최근 들어 생물막법을 이용한 처리방법에 대한 타당성 검토가 고려되고 있으나 다른 생물학적 방법에 비해 상대적으로 처리용량이 작고 처리 비용이 높으며, 공정의 안정성이 검증되지 않아 실험실 규모 수준의 초기단계의 연구가 진행되고 있다[8,9,11].

Table 2에는 대기오염물질 처리를 위한 생물학적 처리방법중 실제 상업용 공정에 널리 적용되고 있는 생물여과법, 생물

Table 2. Comparison of biofiltration, biotrickling filtration and bioscrubber[8,15]

Control Technology	Advantages	Disadvantages
Biotrickling Filtration	<ul style="list-style-type: none"> - Simple and low cost technology - Medium capital cost and low operating costs - Effective removal - Treats effectively acid producing contaminants - Low pressure drop 	<ul style="list-style-type: none"> - More complex to construct and operate than biofilters - Clogging by growing biomass if too much nutrient is added and high concentrations of VOCs are treated
Biofiltration	<ul style="list-style-type: none"> - Simple and low cost technology - Low operating and capital costs - Effective removal of low concentrations - No further waste streams produced 	<ul style="list-style-type: none"> - Relatively large footprint requirement - Medium replacement every 2-5 years - Less suitable for high concentrations than biotrickling filters - Moisture and pH sometimes difficult to control - Particulate matter may clog the bed - Relatively high pressure drop
Bioscrubber	<ul style="list-style-type: none"> - Small equipment volume - Easy control of biological process (pH, temperature) - More reliable and predictable - No clogging problems - Good adaptation capacity 	<ul style="list-style-type: none"> - Only cost effective for high soluble compounds - More difficult to attain high efficiency - Washing out of slow growing micro-organism - Disposal of sludge - Complicated start-up procedure - Higher operating costs

Table 3. Different Characteristics of Biotrickling filter, Biofilter and Bioscrubber

Reactor type	Mobile phases	Carrier	Active biomass
Biotrickling filter	Liquid/Gas	Synthetic ^{a)}	Fixed
Biofilter	Gas	Organic ^{b)} /Inert ^{c)}	Fixed
Bioscrubber	Liquid/Gas	None	Dispersed

a) Synthetic: polypropylene, polyurethane, polystyrene
 b) Organic: compost, peat, wood bark, chaff, sludge, yard trash
 c) Inert: soil, perlite, glass bead, sand, activated carbon

살수여과법, 생물세정법에 대하여 장·단점을 비교하였으며, Table 3에는 생물학적 방법으로 대기오염처리 기술에 이용되고 있는 각 방법에 대해 일반적으로 적용되고 있는 특성에 대해 비교하여 나타냈다.

생물여과법은 여과탑 내 토양, 퇴비 또는 이탄(泥炭 : peat) 등의 담체를 충전하여 대기오염물질을 흡착시킨 후 미생물에 의해 대기오염물질을 제거하는 방법이며, 생물살수여과법은 일반적인 습식세정탑 구조내에 불활성 충전체에 미생물을 접종시켜 영양염이 포함된 살수액을 순환 살수시켜 살수액에 대기오염물질을 용해시킨 후 생물학적으로 처리하는 방법으로 기본적으로 두 방법 원리는 유사하다. 생물살수여과법은 생물여과법에 비해 공정이 약간 복잡하나, 유지 관리(압력 강하가 적고, 중간생성물로 유기산이 생성되는 공정에서 pH 조절이 용이성 등)가 쉽고 오염물질 종류 및 농도 등의 변화에 대응력이 뛰어난 장점을 가지고 있다[16]. 특히 생물살수여과법은 순환되는 살수액에 의해 처리물질이 분해되면서 생성되는 방해물질, 독성 대사물질 등을 제거함으로써 안정된 성능을 유지할 수 있다. 생물살수여과법은 충전체에 부착된 미생물에 의해 처리가 되므로 fixed film bioscrubber라고도 불리운다. 생물살수여과법은 충전체 표면에 미생물이 과량으로 생성될 경우 기/액 물질전달과 미생물의 활성도가 떨어져 제거효율이 낮아지므로, 과다한 미생물 성장을 조절하는 기술 개발이 요구되고 있다.

생물세정탑은 생물여과법과 생물살수여과법과 달리 대기오염물질을 물에 용해시키는 흡수탑(gas/liquid absorber)과 물에 용해된 대기오염물질을 분해시키는 생물반응조 등 2개의 시설로 구성된다. 생물세정법은 물에 용해된 대기오염물질이 생물반응조에서 부유하는 미생물에 의해 처리되므로 suspended growth bioscrubber라고도 불리운다. 생물세정법은 물에 잘 용해되는 알콜, 알데하이드, 케톤류 처리에 효과적이며 pH 조절이 용이하고 생물살수여과법에서 문제가 되는 미생물 과잉성장에 다른 문제점을 해결할 수 있는 방법이다. 생물세정법은 처리 가능한 물질이 일부 물질로 제한적이고, 처리효율이 다소 낮은 편이며, 운전비용이 다소 높고 시가동이 까다롭다[3,9].

생물학적 방법을 이용한 대기오염제어에 관련한 최근 연구 동향은 크게 다음과 같이 구분된다. i) 새로운 형태의 반응기 개발, ii) 악취 및 VOC 이외의 배연가스 처리 기술, iii) 혼합 대기오염물질 처리기술, iv) 생물반응기에서 물질전달현

상 연구, v) 생물살수여과법에서 미생물 과잉성장에 따른 clogging 제어기술, vi) 실험실 규모 기술을 실제 배출공정에 적용과 효율 향상 등에 관한 연구가 진행되고 있다.

대기오염물질 제어를 위해 앞에서 설명된 생물학적 반응기술 이외에 생물거품유화반응기(foamed emulsion bioreactor)에 대한 연구가 수행된 바 있으며[8] 이는 소수성 대기오염물질처리에 효과적으로 적용할 수 있는 기술이다. 이 처리 방법에서는 반응기내 미세거품을 발생시켜 기/액 물질전달을 증가시키고, 유화제에서 미생물 활성을 유지시킬 수 있으며 미생물 과잉성장에 따른 clogging에 대한 문제점을 해소시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나 반응기에서 유출되는 거품 제거와 유화제 재이용에 대한 문제점이 해결되어야 한다. 기존 생물학적 방법으로 처리되어 오던 악취 및 VOC 이외에 배연 가스 처리 기술 적용에 대한 연구가 시도되고 있다[4]. 배연 가스중 SO₂를 생물살수여과법을 이용하여 anaerobic과 micro-aerophilic의 각각의 2단계 생물학적 반응분위기에서 유향(S)으로 환원시키는 기술에 대한 연구가 수행되었다[4].

생물살수여과법에서 혼합 물질 분해성능은 일반적으로 혼합물질의 경우 순수 성분보다 분해성능이 낮아지는데 이는 생물학적 특성과 처리 대상물질의 물리/화학적 특성에 따라 달라진다. 생물학적 특성은 각 성분의 미생물학적 분해능, 미생물 순응 적응력, 반응기내 미생물 분포 등이며 물리/화학적 특성은 혼합물질의 각 성분 용해도, 미생물 막에서의 물질전달과 산소의 경쟁적 소비에 의한 농도 구배 등에 대한 연구가 수행되었다[17-20]. 미생물 막에서의 물질전달 현상 영향에 따른 분해 특성을 파악하기 위해 산소 미세 전극법을 이용하여 미생물 막에서의 산소전달 현상에 관한 연구가 진행된 바 있다[21]. 생물살수여과법에서 살수액 유량에 따라 미생물 막이 젖음 정도가 달라지게 되므로 물질전달이 기체/미생물막 또는 기체/액체/미생물막에서 전달현상이 이루어지는데 각 전달과정에 따른 dynamic model을 개발하였다[22]. 생물학적 방법을 이용한 VOC제어 경우 반응기내 미생물 량 증가는 불가피하며, 반응기내 미생물이 과잉 생성되면 clogging으로 인해 반응기내 압력강하가 커지고, channelling 현상 등으로 기/액 물질전달이 원활치 않아 처리효율이 저하된다. 따라서 반응기내 미생물 과잉성장에 따른 성능 저하를 방지하기 위해 물리적, 화학적, 생물학적 등의 방법을 이용하여 제거성능에는 영향을 최소화하며 미생물 량을 감소시킬 수 있는 다양한 기술이 모색되고 있다[11,17,23-28]. 또한 실험실 규모의 생물학

적 대기오염물질 처리 기술을 대형 악취/VOC 배출공정에 기존의 화학적방법 처리시설의 대체기술로써 사례연구와 경제성 분석에 대한 연구가 수행된 바 있다[29-33].

본 논문에서는 대기오염물질 처리를 위한 생물학적처리 방법 중 실제 공정에 적용성이 높은 생물여과법, 생물살수여과법, 생물세정법에 대해 기본 원리를 소개하고 효율적 처리를 위한 운전인자와 성능에 미치는 영향 인자 및 비용평가에 대해 분석 고찰하고 실제 공정에 이용되는 사례를 소개하였다.

2. 생물살수여과법

2.1 생물살수여과법 원리

생물살수여과법 공정은 Figure 2와 같으며 대기오염물질이 포함된 공기가 미생물막이 부착된 충전탑 상부 또는 하부로 주입되며, 살수액 즉 미생물 영양매체액(N, P, K 및 각종 미

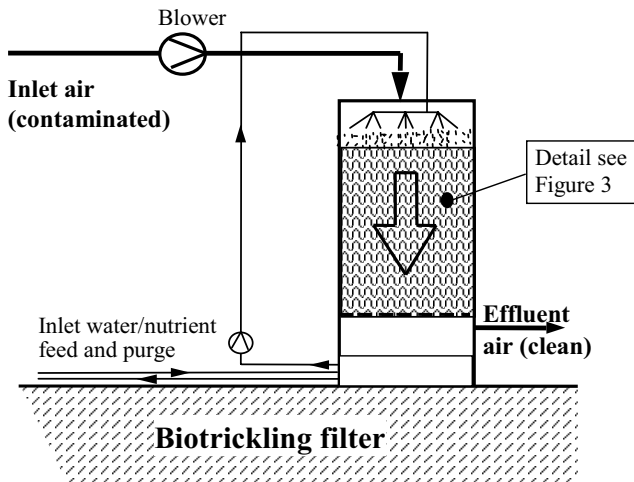


Figure 2. Diagram of biotrickling filtration.

량 영양소(미네랄 등)는 탑상부에서 노즐 또는 분배기를 통해 분무되며 탑 내 충전제 표면에 부착되어 있는 미생물막 표면으로 흐르게 된다. 이는 기존의 흡수탑과 같은 원리이나 살수액이 탑하부로 모여지면 탑 상부로 재순환 공급되는 폐쇄체로써 폐수가 거의 발생되지 않는 장점을 가지고 있다. 외부에서 공급되는 살수액은 미생물에 의해 소비된 영양염 량 또는 그보다 약간 과량으로 소량씩 외부에서 공급하여 소모된 영양염을 보충하게 된다. 생물살수여과법은 매체가 액체이므로 처리대상 물질의 부산물에 의해 pH가 변할 경우 쉽게 조절할 수 있어 생물여과법 단점을 보완할 수 있다. 일반적으로 생물살수여과탑 내에서 기체/액체의 흐름방향은 물에 용해성이 큰 H₂S와 NH₃는 기체 배출부에서 탈기(stripping) 방지를 위해 향류식(counter current) 방법이 이용되며, VOCs와 같이 물에 대한 용해성이 낮은 물질에서는 병류(cocurrent)가 이용된다[3,11].

Figure 3에는 생물살수여과법에 의한 대기오염물질 제거과정과 생물학적 분해메카니즘이 간략하게 표현되어 있다. Figure 2에 나타나 있는 바와 같이 충전제에 부착되어 있는 미생물은 공기와 접촉되는 미생물막은 생물학적으로 활성화되어 있으며, 미생물막 내부(충진제에 부착된 부분)는 비활성화 되어 있는 구조를 가지고 있다. 그리고 공기와 접촉하는 미생물막은 살수액이 젖어 있는 부분과 젖어 있지 않은 부분으로 구분되어 있으며, 두 부분은 모두 활성화되어 있다. 탑 내 미생물이 성장하기 위해서는 수분 공급이 필수적이거나, 미생물막이 젖어 있는 부분은 물질전달저항이 큰 반면, 젖어 있지 않은 부분은 물질전달 저항이 작다. 이는 미생물막이 젖어 있는 부분의 물질전달 과정은 기체/액체/고체(미생물)이나, 젖어 있지 않은 부분은 기체/고체(미생물)과정이므로 기체/액체의 물질전달저항이 없게 된다. 따라서 기체/액체간 저항이 클 경우 기타의 운전조건을 동시에 고려하여 탑상부에 공급되는 살수액의 양을 적절히 조절하여 물질전달저항을 최소화시켜야 한다. 또한 미생물이 과량으로 충전제에 부착될 경우 산소

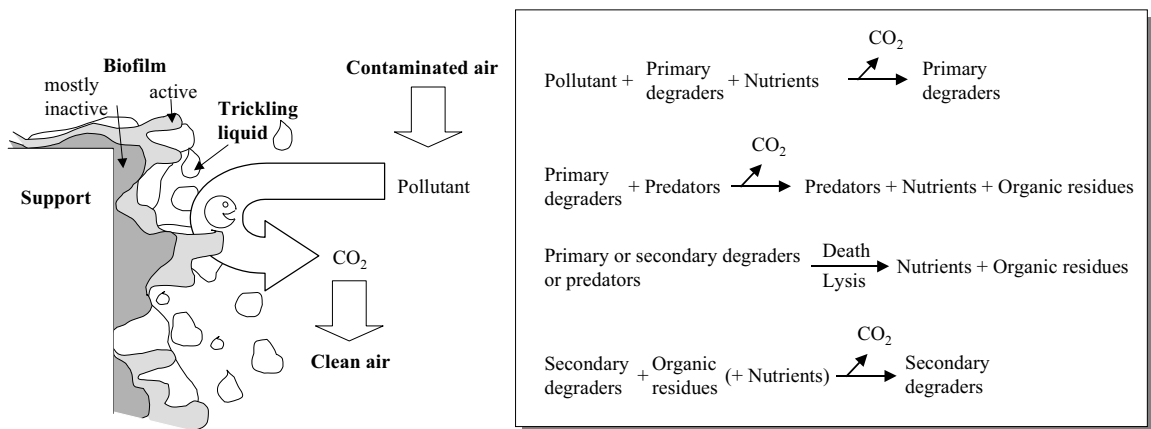


Figure 3. Mechanism of pollutant removal and main biological processes involved in biotrickling filter[3].

전달이 원활하지 않아 충전제에 부착된 미생물 막 안쪽 부분은 혐기성 환경이 되어 처리 효율을 저하시킨다. 이러한 미생물 과잉 성장을 조절하기 위해 NaOH, NaClO, NaCl 등의 첨가에 의한 화학적 방법과 물리적 방법으로 미생물 양을 감량시키는 방법이 이용되고 있으나 처리 후 미생물 활성도가 떨어져 제거율이 낮아지는 등 실제 적용에 한계가 있다[23]. 따라서 이러한 문제점을 보완하기 위해 주기적인 역세척과 살수액 빈영양염 조건 등과 같은 다양한 연구가 시도되고 있다[11,24].

순환살수액에 용해된 기체상 오염물질과 미생물 막에 흡착된 오염물질은 미생물에 의해 분해되는데 미생물은 호기성 종속영양생균(aerobic heterotroph)으로 오염물질이 VOCs 일 경우 미생물 성장에 필요한 탄소원과 에너지원으로 이용된다. 또한 미생물 성장 또는 유지에 필요한 영양염은 살수액으로 공급된 영양염이 이용된다. 반면 H₂S 또는 NH₃ 분해에는 autotroph이 이용되고, 공기 중 CO₂는 미생물 성장에 필요한 탄소원으로 이용된다. dimethyl sulfide, dimethyl disulfide는 aerobic heterotroph과 autotroph 두 종류의 미생물군에 의해 분해된다[16]. 어떠한 경우에서도 미생물에 의한 하·폐수 처리에서와 같이 여러 종류의 미생물에 의해 분해된다. 생물살수여과법은 산소가 투입되므로 호기성 분해가 이루어지나, 산소 물질전달이 활발히 이루어지지 않을 경우 미생물막 내부에서는 혐기성 분위기가 형성되므로 호기성 조건에서 잘 이루어지지 않는 NO_x 환원이 동시에 진행된다.

2.2. 대기오염물질 분해특성

오염된 공기를 처리하는데 생물학적 방법이 이용되므로 미생물의 활성을 유지시키는 것이 중요하다. 이를 위해 미생물의 접촉/순응단계를 거쳐 정상운전에 도달되면, 적정 유량의 공기와 농도 그리고 탑 내 미생물 활성유지와 성장을 위해 영양염 공급이 필수적이다. 또한 적정한 온도와 원활한 물질전달을 위해 탑 내 환경이 조성되어야 한다.

생물학적방법에서 사용되고 있는 용어는 제거율(removal efficiency), 제거용량(elimination capacity), 부하율(load rate), 공탑체류시간(empty bed retention time) 등이 사용되고 있으며, 통상 부하율과 공탑체류시간에 의해 제거율과 제거용량이 결정된다.

- Removal Efficiency(RE) = $\frac{C_{inlet} - C_{out}}{C_{inlet}} \times 100(\%)$
- Elimination Capacity(EC) = $\frac{C_{inlet} - C_{out}}{V} \times Q (g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1})$
- Empty Bed Retention Time(EBRT) = $\frac{V}{Q} (sec \text{ or } min)$
- Load Rate(LR) = $\frac{C_{inlet}}{V} \times Q (g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1})$

오염물질의 탑 내 실제체류시간은 공극율에 의해 결정되며, 공극율은 충전제의 공극율, 살수액 동적 정체량(dynamic hold-up volume) 및 충전제에 부착된 미생물량 등에 의해 결정된다. 일반적으로 플라스틱 충전제 부피는 탑 내 부피를 기준으로 5%정도이며(lava rock의 경우 50% 정도임), 살수액 동적정체량은 5% 이내, 탑 내 미생물량의 부피는 5~30% 정도이다[16]. 따라서 실제 탑 내 체류시간은 공탑체류시간에 비해 짧다. 그리고 탑 내 미생물이 과량 생성될 경우 공극율이 감소되고, 산소 물질전달량이 낮아지며, 또한 탑 내 압력강하가 커지고, 편류현상이 생기게 되어 기/액 물질전달이 불량해져 제거효율이 저하된다.

Figure 4는 VOCs 부하량에 따른 제거용량을 나타내고 있는데 생물살수여과탑에서 제거용량은 부하율에 의해 결정되며 이는 저농도/고유량과 고농도/저유량 두 경우 제거성능이 유사하다는 것을 의미한다. 그러나 부하량이 점차 증가하면 제거용량은 증가하지 않고 최고 제거용량에 도달한 후 더 이상 증가하지 않는다. 이와 같은 현상은 미생물 반응속도에서 기인하는 것으로 생물살수여과법에서 적용되고 있는 농도는 Michaelis/Menten식의 micro-kinetics 0차 반응에 해당된다. 그러나 농도가 매우 낮은 영역(0.05~0.1 g/m³ 이하)에서는 1차 반응이 되어 유입농도가 낮아지면 Figure 4에서와 같이 최고 제거용량이 감소된다[9,16].

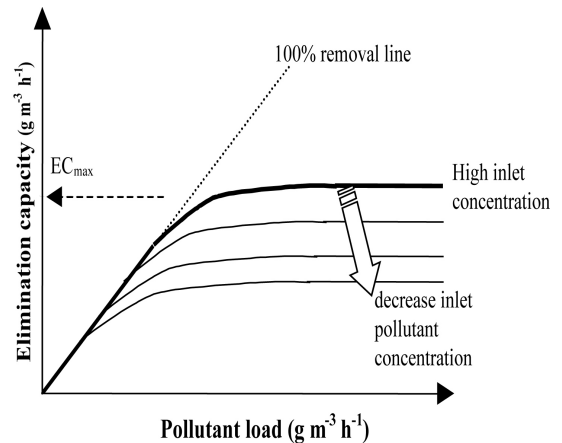


Figure 4. Schematic of typical elimination capacity vs. load rate for biotrickling filter.

Figure 4의 부하량에 따른 제거용량의 관계를 정리하면 아래와 같다. (극단적으로 농도 또는 유량이 아주 높거나 낮은 영역 제외)

- 1) 부하율이 작을 경우 1차 반응영역으로 유입농도에 관계없이 제거용량과 부하율이 같다. 즉 제거효율 100%로서, 최고제거용량 이하의 부하량에서는 부하량이 증가하면 제거용량도 함께 증가한다.
- 2) 공기량이 증가하거나, 농도가 높아져 부하량이 증가되면 파과점(breakthrough)이 일어나며 즉 부하량이 증가하는

만큼 제거용량은 증가되지 않으며 제거효율은 감소된다.
3) 공기량을 일정하게 유지시키고 농도를 높혀 부하량이 증가되도 제거용량은 증가하지 않고 일정하게 나타나게 되는 0차 반응영역으로 최고제거용량이라 한다. 이는 한정된 공간내 미생물 분해능은 일정하므로 부하량이 증가해도 제거용량은 증가하지 않는다.

최고제거용량은 오염물질 종류에 따라 큰 차이를 나타내며, 운전조건과 방법에도 영향을 미친다. 따라서 실제 적용할 경우에는 배출허용농도를 감안하여 제거용량과 제거효율을 고려하여 적정운전 조건을 유지하는 것이 중요하다.

Table 4에는 VOCs 종류에 따른 생물학적 분해 용이도와 최고제거용량을 나타낸 것으로서 VOCs 종류에 따라 제거용량이 큰 차이를 나타내고 있다[1,9]. 일반적으로 최고제거용량이 낮은 물질들은 생물학적 분해가 어려운 물질들이다.

Table 4. Pollutant removal in biotrickling filter[1,9]

Pollutant	Biodegradability	EC(g/m ³ ·h)
Hexane	++	7.5
Heptane	++	24
Styrene	++	35
Toluene	+++	30-80
Propionaldehyde	+++	300
Acetone	+++	500
Methyl ethyl ketone	+++	40
Methanol	+++	100
n-butanol	+++	100
MTBE	+	45
Diethyl ether	+	60
Dichloromethane	+++	200
Chlorobenzene	++	60
Nitrobenzene	+	50
Carbon disulfide	++	220
Nitric oxide	+	25
Hydrogen sulfide	+++	100

+: poor ++: moderate +++: high

2.3 운전성능에 영향을 미치는 인자 고찰

2.3.1 온도

생물살수여과탑 내의 온도는 시간 또는 계절에 따라 외기 온도가 변화되므로 운전온도 역시 변하게 되며 일반적으로 적용되고 있는 운전온도는 10~40 °C로서 중온 미생물이 성장하는 온도이다. 생물살수여과탑 온도는 미생물 반응속도 및 물질전달과 밀접한 관계를 가지고 있어 처리물질의 제거효율 및 제거용량에 영향을 미치게 된다. 따라서 고온 가스를 처리

하기 위해서는 탑에 유입되기 전에 열교환기를 이용하여 적정 가스 온도로 유지시켜야 한다. 물질전달의 경우 온도가 상승하면 헨리 상수로 인해 물질전달의 추진력에 해당되는 기/액간 농도차가 작아지는 반면, 물질전달확산계수는 증가하여 물질전달이 촉진되는 양면성 있다. 선행 연구에 의하면 20~30 °C의 운전조건에서는 서로간의 영향이 상쇄되어 물질전달에 큰 영향을 받지 않는다고 보고하였다[34]. 그러나 미생물 반응 율속단계의 운전조건(고농도/저유량)에서는 온도가 높아지면 생물살수여과탑의 성능은 향상되는 것으로 보고되고 있으며 이는 미생물의 반응활성도가 커지기 때문인 것으로 보고되고 있다[35]. 그러나 미생물은 적정온도 이상이 되면 미생물 활성이 저하되어 제거효율이 크게 낮아지게 된다. 따라서 유입가스의 온도가 높을 경우 열교환기를 이용하여 냉각시킬 수 있으나 기체의 경우 열용량과 열전도도 낮아 냉각비용이 많이 소요된다. 이러한 경우 고온 미생물을 이용하는 방법이 고려되어야 하며, 실제로 고온 미생물을 이용하여 60~70 °C에서 methanol과 ethanol 처리에 대한 연구가 수행된 바 있다[36,37].

2.3.2 산소

생물살수여과법에서 유입되는 공기 중 산소 농도는 대기오염물질 농도에 비해 일반적으로 100~1000배 높다. 그러나 공기중 산소 농도는 대기오염물질 농도에 비해 상당히 높으나 물에 대한 용해도가 낮아 미생물 막층에서 산소전달 율속단계가 되므로 제거효율이 낮아지는데 산소분압이 증가되면 대기오염물질 제거용량이 크게 증가한다[38]. 운전조건에 따라 미생물막 층에서의 농도분포 및 율속단계가 달라진다. 대기오염물질 농도가 높을 경우 미생물 막내에서 산소 침투깊이가 오염물질 침투깊이 보다 짧아 미생물 막에 의한 분해반응 율속단계는 산소전달과정이 된다. 이는 산소 미세전극법을 이용하여 측정한 결과 400 μm 두께에서부터 미생물 막층에 빈산소 영역이 존재한다는 것이 확인된 바 있다[21]. 산소/대기오염물질 전달 율속단계는 궁극적으로 산소/대기오염물질 전달의 상대적 속도에 의해 결정된다.

2.3.3 충전제

생물살수여과법에 이용되고 있는 충전제 조건은 일반적인 충전제 조건과 비슷하며 다공성 물질로서 비표면적이 크고 가벼우며 화학적으로 안정되어야 하며, 특히 미생물 부착성이 좋아야 한다. 주로 사용되고 있는 충전제로는 용암석, 다공성 clay, perlite, 세라믹, 합성수지, 활성탄 및 나무껍질 등이 사용되고 있다.

용암석의 장점은 비표면적이 크고 다공성물질로 미생물 부착이 용이하며 저렴하나, 다소 무겁고 공극율(~50%)이 작은 것이 단점이다. 그러나 용암석은 살수액 pH가 낮은 경우 pH를 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다[21]. 활성탄은 흡착능력이 있으므로 유입농도 변화가 큰 경우에 사용하면 효과적이다. 그러나 미생물막이 활성탄에 부착되어 주위를 둘러싸게 되면 흡착능력은 크게 감소된다. 이를 보완하기 위해 polyurethane foam에 활성탄을 코팅하여 사용하기도 한다

[39]. 폐기물 재이용 차원에서 용광로 스래그를 충전제로 이용하기도 한다. 이 경우 미생물 접촉시간을 단축시키며 스래그가 영양염을 축적하고 있으므로 일정 기간 동안 영양소를 공급하지 않아도 탭 내 미생물 활성을 유지할 수 있다는 연구 결과가 소개된 적이 있다[25].

충진제 중 polypropylene 재질의 pall ring과 polyurethane foam이 폭 넓게 사용되고 있다. pall ring과 같은 합성수지 충전제는 비표면적이 작고 미생물부착이 쉽지 않은 단점을 가지고 있으나, 가볍고 가격이 저렴하며 내구성이 있고 공극율이 큰 장점을 가지고 있다. 따라서 VOC 처리의 경우와 같이 탭 내 미생물 성장이 빠른 경우 기공 확보가 용이하여 효과적으로 사용된다. polyurethane foam은 넓은 비표면적과 가벼운 것이 장점이다. 그러나 VOC 처리의 경우와 같이 미생물이 과다 증식할 경우 기공 확보가 어렵고, 탭 내 미생물 량이 증가함에 따라 하중에 의한 압밀 현상으로 그 사용용도가 제한된다. 이를 보완하기 위해 큰 하중에 의해서도 충전제 변형이 잘 일어나지 않도록 정육면체 uncompressed polyurethane foam이 개발되었는데 공극이 크고, 하중에 의해서도 원형 복원능력이 커 각광을 받고 있다.

2.3.4 미생물 접종 및 순응

생물살수여과법은 생물여과법과 달리 운전 초기단계에서 미생물 접종이 필수적이며 미생물 접종은 일반적으로 다음 방법에 의해 이루어진다.

- i) 하·폐수처리장 활성슬러지
- ii) 처리대상물질로 오염된 지역 또는 야적지의 토양으로부터 미생물 채취
- iii) 처리대상물질로 실험실에서 순응된 미생물
- iv) 처리대상물질과 같은 물질을 대상으로 운전되고 있는 생물여과탑 또는 생물살수여과탑에서 채취된 미생물

처리 대상물질이 생물학적 난분해성 물질일수록 미생물의 접종방법은 더욱 중요하다. 악취와 같이 여러 가지 물질이 혼합된 경우나 생물학적으로 쉽게 분해되는 물질의 경우에는 활성슬러지 투입만으로도 충분하다. 이는 활성슬러지는 여러 물질로 순응된 미생물 군이기 때문이다. 그러나 생물학적 난분해성물질의 경우 적절한 방법으로 순응된 미생물이거나 순수배양 미생물이 이용되어야 한다. 생물살수여과법에서 이용되고 있는 미생물군은 박테리아, 효모, 곰팡이, 조류, 선충류 등과 고등미생물인 것으로 알려지고 있다[40]. 최근 들어 미생물군 동정은 기존의 현미경에 의한 방법보다는 DNA 지문(finger printing) 분석방법에 의해 미생물군을 보다 정확히 동정할 수 있게 되었다[9,41].

2.3.5 살수액 영양염

공기 중 오염물질을 효과적으로 제거하기 위해 살수액 중 미생물 증식, 성장 및 활성도를 유지시키기 위해서는 살수액 중에 미생물 필수 영양염(N, P, K 및 각종 미네랄 등) 농도를 일정 이상으로 유지시켜야 한다. Figure 5에 나타난 바와 같이 미생물의 증식과 성장은 탄소, 산소, 수소 및 각종 영양염에 의해 이루어진다.

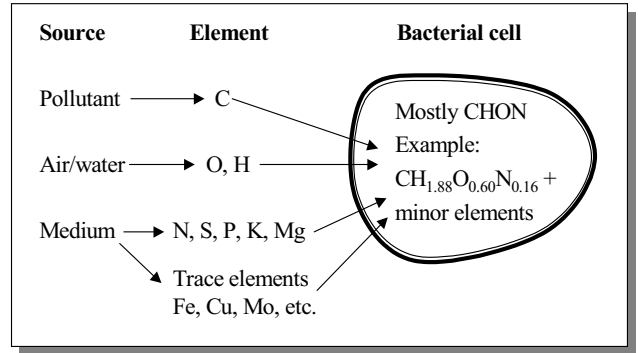


Figure 5. Utilization of nutrient by heterotrophic bacteria with VOC source for growth[3].

처리 대상물질인 VOCs 탄소와 수소는 미생물체를 구성하는 원소와 활동에 필요한 에너지원으로 이용되며 이 외의 영양염과 수분, 산소는 살수액과 공기로 공급된다. 이론적으로 살수액 영양염 농도는 미생물체 구성 원소 농도와 같게 유지시키면 된다. 그러나 공기 중 VOCs는 한정반응물이므로, 미생물의 활성도를 증진시키기 위해 살수액 영양염 농도는 양론량 이상으로 주입해야 VOCs를 효과적으로 제거할 수 있다. 살수액으로 주입되는 영양염 량은 미생물 수율계수(yield coefficient) 이상으로 공급되어야 한다.

2.3.6 살수액 순환

살수액은 미생물에 수분공급, 영양염 공급과 물질대사에 의해 생성되는 부산물 및 미생물에 축적되는 독성물질을 제거하는 역할을 한다. 따라서 순환되는 살수액의 조성, pH를 조절하여 미생물의 활성도를 유지시켜야 한다. 살수액 순환방법은 오염된 공기와 병류/향류 두가지 방법이 있다. 향류방법의 경우 공기 배출부분에서 살수액에 용해된 오염물이 공기 배출부에서 탈기될 수 있으므로 처리 대상물질의 헨리 상수를 감안하여 살수액 순환방법을 결정해야 한다. 일반적으로 병류방법은 제거용량이 낮은 경우에 이용되며, 향류방법은 제거용량이 큰 경우에 적용된다.

살수액 순환유량은 통상적으로 견뢰선 속도(superficial velocity)로 나타내며 0.05~8 m/h 범위이다. 순환살수액의 역할은 충전제에 부착된 미생물에 영양염과 수분을 공급하는 역할을 하므로, 순환살수액 공급량은 이론적으로 충전제에 부착된 미생물이 필요로 하는 영양염과 수분을 공급하면 된다. 일반적으로 탭 내 미생물 활성을 유지하기 위한 필요 영양염의 2~3배 정도를 공급한다. 순환살수액 유량이 증가하면 제거용량은 약간 증가되나, 적정 유량이상 증가하면 탭 내 살수액 동적 정체량(dynamic hold-up volume)이 증가되어 충전제에 부착된 미생물 표면 수막 두께가 두꺼워져 오히려 기/액간 원활한 물질전달을 방해할 수도 있다[35]. 반면 살수액의 순환 유량이 적을 경우 탭 내 살수액의 흐름이 편류현상을 일으켜 부분적으로 탭 내 일부 미생물층에 살수액이 공급되지 않아 미생물의 활성도가 저하된다. 또한 분해과정에서 생성되는 부산물, 특히 유기산 생성으로 pH가 낮아져 미생물 활동

에 악영향을 미치게 되므로 적정 순환살수액 유량은 탑 내 미생물의 활성도, 반응기 물리/화학적 특성(충진제 종류, 탑 내 미생물 분포 및 충진제에 부착 형태, 살수액의 탑 내 통과 경로, 공극율 등)에 의해 결정되어야 한다[34].

3. 생물여과법(Biofiltration)

3.1 생물여과법 원리

생물여과법을 생물학적 방법으로 대기오염물질을 처리하는 방법은 1950년대부터 생물여과법인 토양탈취법(soil biofilter)으로 하수/분뇨처리장, 퇴비화시설에서 발생하는 악취를 처리하는 방법으로 이용되어 왔다[1,2]. 1980년대부터 VOCs 등

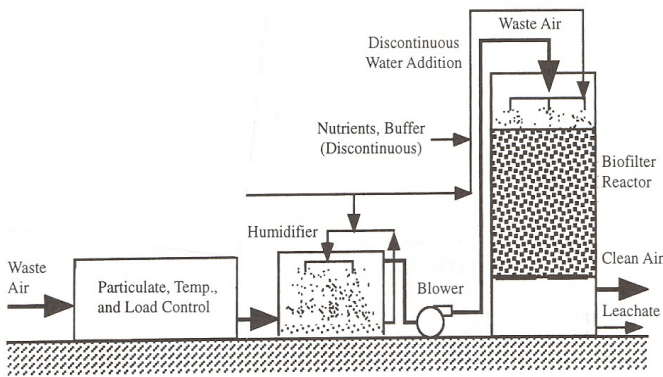


Figure 6. Typical schematic diagram of a closed conventional biofilter[1].

여러 종류의 대기오염물질을 제거하기 위한 연구가 유럽을 중심으로 활발히 진행되고 있다.

전형적인 생물여과탑 공정은 Figure 6과 같으며 대기오염물질이 포함된 공기가 생물여과탑에 유입되기 전 미생물 독성 또는 이물질(기름, 먼지 등)을 사전에 제거하는 시설을 통과한 후 가습시설에서 수분을 공급하여 포화시킨 후 생물여과탑에 유입된다. 생물여과탑에 유입된 대기오염물질은 Figure 7과 같이 담체(퇴비, 흙, 이탄(泥炭: peat))에 둘러싸인 미생물 막에 대기오염물질과 공기가 흡착(또는 수분에 흡수)되어 미생물에 의한 분해로 호기성 최종생성물이며 무기물질인 CO₂, H₂O, SO₄²⁻, NO₃⁻ 등으로 전환된다. 생물여과탑 내에 시설은 적정 수분함량을 유지하기 위한 물 분무시설로 매우 간단한 구조를 가지고 있다. 공기 흐름방향은 Figure 6에서와 같이 생물여과탑 내 수분함량을 조절하기 위해 대부분 하류흐름(down flow)이 이용된다. 탑 내에 충전된 담체는 미생물 영양분 공급원과 동시에 활성 미생물 막이 형성되는 매체이다. 생물여과법은 담체 종류/크기, 공극율, 여과층(filter bed) 압밀도, 수분함량, 미생물 밀도, pH, 온도, 영양소/영양염 등이 운전 성능에 영향을 미친다. 생물여과탑의 경제적 적정 처리용량은 1,000~50,000 m³/hr, 농도는 1 g/m³ 이하이다[1].

3.2 운전성능에 영향을 미치는 인자 고찰

3.2.1 담체(carrier)

생물여과탑 내에는 담체로 충전되어 있고 유동 액상(mobile liquid phase)이 존재하지 않으므로 물에 잘 녹지 않는 대기오염물질 처리에 적당하다. 생물여과법에서 대기오염물질의 분해는 담체에서 이루어지므로 대기오염물질 종류와 배출특성에 따라 담체 선택이 매우 중요하다. 탑 내 충전 담체는 배출특성에 따라 유기성 담체(퇴비, 이탄, 나무껍질/톱밥, 정원

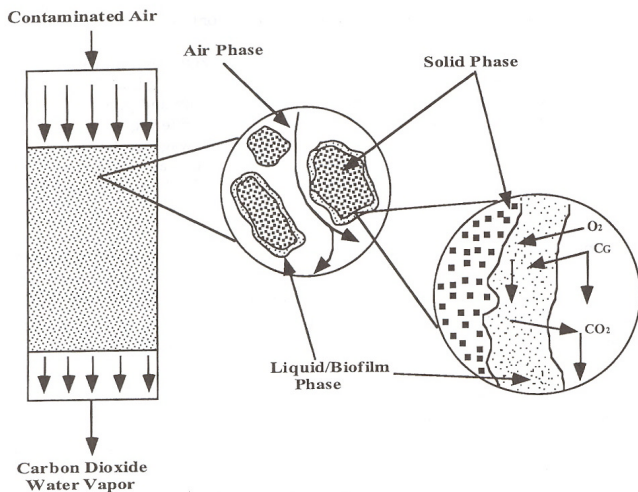


Figure 7. Internal mechanisms of a biofilter. Contaminated air(C_G) passes through the filter bed carrier with oxygen and sorbs into a microbial biofilm/liquid phase attached to the filter carrier. Microbes convert the contaminant to carbon dioxide and water[1].

Table 5. Example of Filter Bed Material in Biofilter[1,9,15]

Carrier	Volume ratio
Compost	1
Compost/yard trash	1/3
Compost/perlite	1/1
Compost/polystyrene	1/1
Compost/chaff	1/1
Peat ball and peat moss	1
Peat/polyurethane foam	7/2
Peat/polyurethane/perlite	2/3/5
Peat/perlite	2/3
Peat/compost	1/1
Peat/glass bead	2/1
Wood bark	1
Wood waste/perlite	1/1
Soil	1
Soil/sand/peat/compost	20/2/3/3
Seaweed	1
Dry sewage sludge	1

쓰레기, 해초, 건조 하수슬러지, 왕겨), 불활성 담체(흙, 경량 골재, 유리구슬, 과립활성탄 등)와 합성수지담체(polystyrene, polyurethane foam, polypropylene)을 Table 5과 같이 일정 비율로 혼합하여 사용하고 있다[8]. 담체에 불활성물질을 혼합하는 주목적은 유기성 담체의 압밀 현상, 압력 강하와 channelling 등을 방지하여 탑 내 공기 유통이 균일하고 원활하게 이루어지 위해서이며, 그 외의 목적으로는 부산물 생성으로 인한 pH변화 조절(석회석, 조개껍질 등), 농도 변화에 대한 완충 역할(과립활성탄 등)을 위해 사용된다. 담체의 조건으로는 i) 미생물 부착과 번식이 잘 될 수 있으며 충분한 표면적, ii) 가볍고 기계적 강도가 커야 하며, iii) 가격이 저렴해야 하며, iv) 공극을 충분히 확보할 수 있어 압력 손실과 공기유통에 막힘 현상을 방지할 수 있어야 한다. 통상 생물여과탑 높이는 1 m이하이다[1,15]. 탑 높이가 1m 이상이 되면 압력손실이 커지고, 담체의 하중으로 인해 여과층이 압밀되어 탑 내 공기 분산과 분포가 불량하여 성능을 저하시킨다. 유기성 담체는 미생물 순응이 용이하고 높은 활성도를 유지하기 위한 영양분과 영양염의 화학적 조성이 균형을 이루어야 한다. 여과탑 공극율은 일반적으로 40~80% 정도이며 담체 교환주기는 2~4년이다[1]. 생물여과법은 여러 종류의 대기오염물질을 동시에 처리하기 위해 각각 다른 미생물 반응환경의 다단여과탑을 설치하여 미생물 분해 특성에 따른 여러 종류의 대기오염물질을 동시에 처리할 수 있는 것이 생물살수여과법과 생물세정법에 비해 큰 장점이다[15].

3.2.2 수분

생물여과탑에서의 적정 수분유지는 미생물 활성을 유지시키는 데 매우 중요하다. 탑 내 수분이 과잉이면 공기유통이 원활치 못해 혐기성조건이 형성되어 운전성능이 저하되며, 수분이 부족할 경우 미생물 활성을 저하되고 탑 내 여과층이 균열되어 channelling 현상이 일어난다. 곰팡이류는 수분함량이 변화에 미생물 활성도 영향을 작다. 생물여과탑에서 수분함량은 담체 종류에 따라 약간 차이는 있으나 수분함량 범위는 30~80%이며 적정 수분함량은 퇴비는 35%, 이탄은 40%, 토양의 경우 10~20%로 알려져 있다[9,15]. 흙은 친수성인 반면 이탄은 소수성이므로 친수성 담체를 혼합하여 수분 보유력을 증가시켜야 한다. 생물여과탑에서 수분조절은 탑 상부에서 물을 40 μ m크기로 분무시키거나, 탑에 공기를 유입시키기 전 수분을 공급하여 포화시킨 후 공급하는 방법 등이 이용되고 있다. 탑 내 담체 수분함량은 유입되는 공기의 온도와 상대습도에 따라 변화된다.

3.2.3 pH

pH는 미생물 성장과 활성을 유지하기 위해서는 적정 pH가 유지되어야 한다. 대부분의 박테리아류는 pH 4~8, 이스트와 곰팡이류는 산성 환경인 pH 2~7에서 활성이 유지된다. 일반적으로 생물여과탑은 중성에서 운전되도록 설계되어 있다. 대부분의 담체 pH는 중성이고 부산물로 발생하는 산성, 알칼리, 미생물에 의해 분해시 발생하는 방해/독성물질을 완충시킬 수 있는 역할이 필요하다[42].

대기오염물질 중 VOCs와 S, N, Cl이 함유된 물질은 분해 과정에서 산성 물질이 발생되므로 pH조절에 유의해야 한다. VOCs는 유기산(초산), H₂S는 황산염, NH₃는 질산염, Cl 화합물은 염산을 부산물로 발생시키므로 주변 환경을 산성으로 변화시킨다. 따라서 중간 부산물인 산을 빠르게 분해시켜 최종생성물로 변화시키는 것이 최상의 방법이며, pH 조절을 위해 굴껍질, 석회, Ca(OH)₂, NaHPO₄, NaHCO₃, NaOH 등을 담체와 혼합하여 중화시키는 방법이 이용된다. 이탄은 pH 3~4으로 부산물로 산성 물질이 발생하는 경우 완충(중화)역할을 기대하기 힘들다. 따라서 완충역할을 위한 전처리가 필수적이다. H₂S 분해는 *Thiobacillus thiooxidans*에 의해 이루어지며 pH는 2~3으로 유지되는데 미생물 분해는 효과적으로 이루어지나 장기간 운전할 경우 SO₄²⁻가 탑 내에 축적되어 운전성능이 저하된다. 유사한 경우로 NH₃ 제거시 NO₃⁻가 생성되고, 염소화합물의 경우 NaOH로 중화시키면 부산물로 NaCl이 생성된다. NaCl과 같은 비활성염은 미생물 성장 방해하므로 미생물 과잉(clogging)에 의한 성능저하를 방지시킨다[1,9,15].

3.2.4. 압력강하(손실)

생물여과탑은 운전시작 초기단계에서 압력강하는 크지 않다. 그러나 장기간 운전이 계속되면 운전조건에 따라 담체가 압밀되고, 수분함량이 높을 경우, 미생물 성장으로 담체 공극이 막힐 때 압력강하는 커지게 된다. 화학공정의 충전탑 운전에서와 같이 탑 내 압력손실이 커지면 송풍비용이 높아져 운전(처리)비용이 많이 든다. 압력강하는 담체 종류/크기/모양, 수분함량, 미생물 성장속도, 공기의 공탑속도 등에 따라 달라진다. 일반적으로 불활성 담체보다 유기성 담체에서 압력강하가 크며, 담체 종류로 보면 나무껍질, 이탄, 퇴비, 토양 순서로 압력강하는 커진다. 유기성 담체를 불활성 담체와 팽윤제(bulking agent)로 혼합하여 사용하면 압력손실을 감소시킬 수 있고 담체 압밀속도를 늦추게 한다[1,9]. 압력강하의 문제를 해결하기 담체의 압밀 방지와 적정 공극을 유지하기 위해 비활성 담체를 적정 비율로 혼합하여 사용하고 미생물 성장 억제, 적정 여과탑 깊이, 적정 수분함량을 유지시킨다.

3.2.5 온도

생물여과법에서 온도에 대한 운전성능 영향은 2.3.1 생물살수여과법에서 온도 영향과 거의 유사하다. 그러나 개방형 생물여과법은 생물살수여과법에 비해 외기 온도 변화에 대한 영향은 상대적으로 둔감하다[1].

4. 생물세정법(Bioscrubber)

생물세정법은 공기에 포함된 대기오염물질을 물리적으로 물에 흡수시킨 후 후단시설에서 물에 용해된 대기오염물질을 생물학적 분해조에서 처리하는 방법으로 전형적인 공정은 Figure s-1과 같다. 대기오염배출시설에서 배출된 폐가스를 흡수탑 등의 기체/액체 접촉방법으로 대기오염물질과 산소를 물에 용해시킨 후 생물반응조에서 용해된 대기오염물질을 분

해시키는 방법으로 생물반응조 배출수는 흡수탑에 흡수액으로 재사용되는 end of pipe 방식의 친환경적인 방법이다. 생물세정법을 생물학적 방법의 대표적인 생물여과법과 비교한 장점은 i) 장치의 크기가 작고, ii) 반응환경이 액상이므로 pH 조절이 용이하며 생성부산물에 의한 방해/독성작용을 최소화하며, iii) 미생물 과잉성장에 의한 clogging 문제가 없고, iv) 처리성을 안정적으로 유지할 수 있다. 단점으로 i) 적용 대상물질이 수용성이 큰 물질로 한정적이며, ii) 고효율 제거 성능을 얻기가 어렵고, iii) 시가동 과정이 복잡하고, iv) 운전 비용이 높고, v) 생물반응조에서 슬러지가 발생한다[9,43].

생물세정법에서 일반적으로 흡수탑보다는 생물반응조의 규모가 훨씬 크며, 생물반응조는 일반 하수처리장 포기조와 같이 반응조 하부에서 공급되는 공기와 부유 활성슬러지의 미생물에 의해 물에 용해된 대기오염물질을 제거시킨다. 생물반응조는 영양염 보충, pH 조절, 공기 포기, 슬러지 제거 등의 기능을 갖춘 시설이 포함된다.

생물세정법은 생물여과법과 달리 액상반응임으로 pH 조절이 쉬우므로 H₂S, SO₂, 염화탄화수소 등과 같이 분해 후 산성 물질이 생성되는 물질이나 VOCs중 Henry 상수가 0.01 이하로 물에 잘 용해되는 alcohol, aldehyde, fatty acid, ketone류 등의 대기오염물질 중 중간생성물로 유기산이 생성되는 대상물질 처리에 적절한 방법이다[9,44,45]. 처리 대상물질이 다양하지 못하고 일부 수용성물질에 한정되어 있어 실제 적용 사례로 보면 생물세정시설은 생물여과시설에 비해 적은 편이나 최근들어 생물세정법을 이용하여 혐기성 생물반응조에서의 배연가스 탈황 기술에 대한 관심이 높아지고 있다[4].

생물세정공정은 Figure 8과 같이 크게 대기오염물질을 물에 흡수시키기 위한 흡수시설과 물에 용해된 대기오염물질을 미생물로 분해시키기 위한 생물반응조로 구성된다. 기체상 대기오염물질의 기체/액체 물질전달인 흡수방법은 화학공학에서 많이 이용되는 방법으로 많은 기술발전이 이루어졌다. 후속 공정인 생물반응공정은 하·폐수 공정에서 많이 이용되는 공정이나 처리대상물질인 기체상 대기오염물질의 특성에 따라 시설과 운전방식이 달라질 수 있다.

대기오염물질의 용해도는 흡수 방법, 용량 등에 영향을 미치게 되며 일반적으로 향류흐름 방식이 이용된다. 대기오염물질 흡수에 이용되는 시설은 충전탑, 분무탑, venturi scrubber, wet cyclone 등이 이용되나 이중 충전탑이 일반적으로 많이 이용된다. 충전흡수탑의 경우, 비표면적은 100~300 m²/m³의 raschig와 pall ring이 이용되며 충전층 높이는 하중에 의해 충전물 변형을 방지하기 위해 높이가 3~5m가 넘지 않도록 한다. 충전층 높이가 높아질 경우 분리층을 설치하여 하중에 의한 충전물 변형과 channelling 현상 방지하도록 한다. 기체 공탑속도는 1.5~3 m/s 정도 유지되도록 한다. 또한 물에 잘 녹는 대기오염물질의 경우 충전흡수탑 단위 부피당 처리용량은 4000~10000 m³/m³·hr 정도이며 이는 1~3 m/s에 해당되며, 액체/기체 유량비는 0.002~0.003, 살수밀도(trickling density)는 20~60 m³/m²·hr 적용하며 기타 사항

은 일반적인 흡수탑 설계인자와 비슷하다[8]. 흡수탑 높이는 2~8 m이며, 통상 3 m가 넘지 않도록 하며, 압력손실은 2 cm H₂O/m 이하로 유지되도록 한다[46].

후속공정인 생물반응조의 기능은 활성슬러지 생물반응조와 비슷하나 수리학적 체류시간이 20~40일 정도로 길며, 이는 슬러지 체류시간과 거의 같다. 생물반응조에 기질이 공급되지 않을 경우 생물여과법에 비해 운전성능이 매우 민감하므로 2일 이상 기질이 공급되지 않을 경우 외부에서 인위적으로 공급해야 한다[9]. 생물반응조에서는 대기오염물질 중에 포함된 N, S, Cl 등이 무기염으로 전환되어 이온 강도가 커지게 되므로 미생물 성장을 방해하며, 또한 미생물 활성을 저하시키게 된다. 따라서, 생물반응조에서 무기염과 같이 미생물에 의해 분해되지 않는 물질이 축적되는 것을 방지하기 위해 시간당 반응조 부피의 0.2%에 해당되는 유량을 깨끗한 물로 교환시켜야 한다. 앞에서 설명된 이유로 생물반응조에서 발생하는 폐수는 하수처리시설에서 함께 처리된다. 생물반응조에서는 포기유속이 0.15~0.3 m/s 이상으로 유지되어야 미생물이 반응조 바닥에 침전되지 않으며, 생물반응조 활성슬러지 flocc 크기는 하수처리장 활성슬러지 flocc보다 작아 침전/부양방법에 의한 슬러지 제거는 어렵다. 생물반응조에 산소공급을 위한 포기 소모전력은 1 kg of O₂/kwh 정도이다[9].

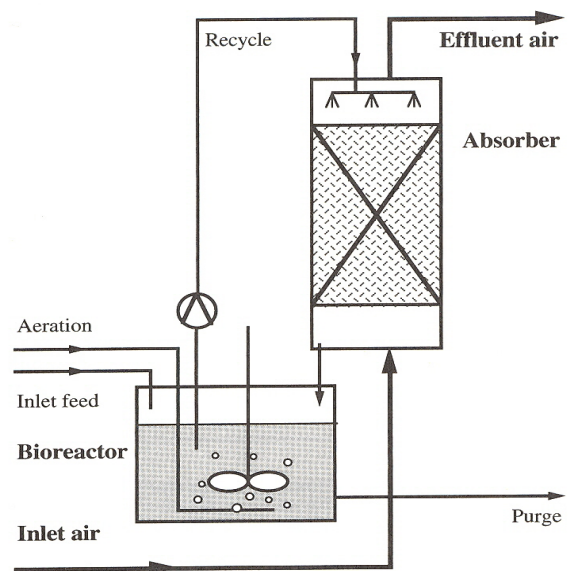


Figure 8. Schematic diagram of bioscrubber[47].

생물세정시설을 범람(발생오염물질: alcohol, glycol, ketone, aromatic, resine), 도료, 주물공정(발생오염물질: amine, phenol, formaldehyde, ammonia) 등에서 발생하는 대기오염물질 처리에 적용되고 있다. 실제 적용사례로는 페인트 부스에서 희석제 VOCs는 30~45 kg/hr, 합성수지 aerosol은 2 kg/h 발생되며, 공기 배기량 35,000~60,000 m³/h의 배출시설로 온도는 160 °C이다. 공정에서 배출되는 가스의 냉각과 흡

수를 위해 venturi scrubber를 이용하였다. 페인트 부스에서 발생하는 VOCs(MEK, toluene, buthyl acetate, 2-propanol 등) 처리를 위해 생물여과법과 생물세정법에 대하여 성능비교를 위해 분해특성을 검토하였다. 생물여과법의 경우 VOCs 전체 제거율은 90%, toluene 분해율은 51%로 나타났으며, 생물세정법의 경우 VOCs 전체 제거율은 80%, toluene 분해율은 거의 0%로 나타났다[46]. 이는 생물세정법은 친수성 성분을, 생물여과법은 소수성 성분을 효과적으로 처리할 수 있으므로, 배출되는 대기오염물질의 화학적 특성에 따라 적정 처리방법을 선정해야 한다. 생물세정법을 질소가 포함된 가스를 처리하는데 유용하게 이용될 수 있다. 생물여과법에서는 질화과정에서 생성되는 질산염 축적으로 인해 발생하는 암모니아로 인해 제거 성능이 저하되나 생물세정법에서는 pH 조절과 방해/독성 반응부산물물을 쉽게 제거시킬 수 있어 높은 제거 성능을 유지시킬 수 있다[48].

5. 처리비용 및 시장성

대기오염물질 처리에 소요되는 비용은 크게 시설건설비용과 운전비용으로 구분되며, 특히 생물학적 처리방법의 경우 다음과 같은 배출조건에 따라 처리비용이 달라진다.

- ① 생물반응기 종류 및 형태
- ② 배기가스 처리용량
- ③ 오염물질 종류와 농도
- ④ 오염물질 생물분해 용이성
- ⑤ 오염물질 농도 변동폭
- ⑥ 목표 제거율 및 제거용량
- ⑦ 배기가스 온도 및 습도
- ⑧ 배기가스 인화 또는 폭발 가능성
- ⑨ 분진 및 기름 등의 이물질 함유량
- ⑩ 운전모드(연속/비연속 등)

5.1 건설비용

처리시설을 건설하는데 소요비용은 생물반응기 종류, 배기가스 처리 용량 즉 반응기 크기 및 형태, 전·후처리시설의 추가여부 등에 따라 달라진다. 시설의 크기는 생물반응기에 유입되는 오염물질 종류, 유량, 농도, 목표 제거율 등에 따라 달라진다. 생물반응기 종류와 처리가스 특성에 따라 성능 향상을 독성 및 이물질(분진, 기름 등) 제거 부대시설, 유입가스 온도 조절장치, 가습장치, 흡수탑, 반응기 온도조절장치, 슬러지 제거시설 등이 필요하다. 또한 생물반응기의 재질은 대기오염물질 종류에 따라 부식성 또는 휘발성 유기화합물 등으로 구분되는데, 배출물질의 화학적 특성에 따라 polyethylene, 유리강화섬유, stainless steel과 concrete 등이 이용된다. 배출가스 특성에 따라 시설 투자비용이 크게 달라지므로 사전에 배출가스 특성을 철저히 분석하여 설계 단계에 반영하여 최소 투자비용으로 목표 제거성능을 도달할 수 있도록 하여야 한다.

처리시설 건설비용은 생물반응기 종류에 따라 달라지나 대략적으로 전체 건설투자비용의 50%는 자재비용이고, 나머지

50%는 설계, 건설 및 시가동 등 비용에 해당된다. 생물살수여과법 공정의 항목별 주요 시설건설비용은 설계비 30%, 건설비 18%, 시가동비 7%, 여과탑 제작비 8%, 탑 내 충전제 7%, 공정제어 및 모니터링 관련 자재 비용 17% 이며, 기타 비용으로는 송풍기, 펌프, 가열기, 연결관 비용 등이다[30].

5.2 운전비용

생물학적 대기오염처리시설의 운전비용은 생물반응기 종류에 따라 일부 세부적인 운전비용이 달라지므로 본 논문에서는 포괄적인 내용에 대하여 다루고자 한다. 처리시설의 운전비용은 송풍동력비, 살수액/용수(가습)/흡수액 공급 동력비, 영양염/담체비용, 시설유지비, 감가상각액 및 금융비용 등이 있다. 이를 항목별로 좀더 자세히 서술하면 다음과 같다.

- 1) 생물살수여과탑의 경우 탑 내 미생물의 활성을 유지하기 위한 영양염 및 필수 미네랄과 pH 조절에 필요한 비용으로 총운전비용의 10~30%를 차지한다. 하수처리장 등에서 배출되는 배출수에는 영양염과 미네랄 등이 포함되어 있어 이를 이용할 경우 영양염에 대한 추가비용이 필요 없다[35]. 생물여과법의 담체 교체주기는 2~4년 정도이며 담체 가격은 종류별 차이가 크며 대략 \$50~500/m³ 이다 [1,2].
- 2) 전기비용은 운전비용에서 가장 큰 비중을 차지하며 살수액 순환/용수(가습)/흡수액 펌프, 송풍기, 전·후처리시설 가동 등의 동력비용으로 이중 송풍기 동력비용이 제일 큰 비중을 차지한다. 따라서 탑 내 압력강하를 최소화시킴으로 운전비용을 절감할 수 있다[11,16].
- 3) 생물학적 처리시설의 효율적 성능유지를 위해서 수시 또는 주기적인 점검 사항이 필요하다. 일일 점검 사항으로는 배가스 온도/습도와 여과탑 내 온도, 압력 변화 pH, 담체의 함수율 등이 모니터링 된다. 주기적 점검 사항은 탑 내 공기 분배/분사장치, 송풍시설, 펌프, 각종 제어장치, 모니터링 장비, 전처리 장치 등이며, 점검시간은 2~4hr/week 정도이다[16]. 유지관리를 위한 필요 인력은 0.8~1.0 (인원·시간)/(m²·담면적·년) 정도이며 점검비용은 큰 비중을 차지하지 않는다[2].
- 4) 생물살수여과탑을 이용할 경우 VOCs를 처리할 경우 미생물 과잉 성장제어와 활성을 유지시키기 위한 비용으로 경우에 따라 총운전비용에 큰 비중을 차지하기도 한다. 그러나 아직까지 이에 대한 충분한 연구나 운전자료가 부족한 실정이나 운전비용에 반영되어야 한다. 생물여과법의 경우 담체 교체시 발생하는 폐담체 처리 비용이 들고, 생물세정법에서는 생물반응조에서 발생하는 잉여 슬러지 처리비용이 소요된다. 생물여과법의 폐담체와 생물세정법 잉여슬러지는 유해물질이 아니므로 적절한 전처리 후 퇴비 등으로 재활용할 수 있으며, 저렴한 가격으로 폐기 처분할 수도 있다[9,15].
- 5) 생물학적 방법을 이용한 대기오염시설 운전비용이 다른 방법에 비해 저렴하기 때문에 감가상각비용이 운전비용에 차지하는 비중이 기존의 대기오염처리 방법에 비해 높은 편

이다. 시설수명을 10~20여년으로 가정할 때 감가상각비는 전체 운전비용에 20~30%를 차지한다[11,16]

대략적으로 운전비용은 처리대상물질, 농도, 목표 제거율 등에 따라 차이를 나타내나 감가상각비, 인건비, 전기비, 화학약품비(영양염, pH 조절 중화제 등) 등을 포함하여 1000 m³당 \$ 0.1~3 정도로[14], 특히 저농도에서는 기존 처리방법(흡착, 소각, 촉매소각 등)에 비해 5~10배 정도 저렴하다[30,49]. 일반적으로 시설의 크기가 클 경우 운전비용은 낮아진다.

Figure 9에는 기존에 대기오염물질 처리 방법으로 이용되어 오던 소각, 촉매소각, 흡착, 화학적 방법, 생물학적 방법 등에 따른 배출농도별 상대적 운전비용을 나타내었다[47]. 여기에 나타나 있는 바와 같이 배출농도가 낮은 경우에는 소각 및 촉매소각의 운전비용이 높아, 저농도 영역에서 운전비용이 적게 소요되는 생물학적 처리 방법에 비해 5배 이상 많이 든다[16,49]. 그러나 배출농도가 높아짐에 따라 생물학적 방법과 활성탄 흡착방법의 운전비용은 높아지는 반면 소각처리 비용은 낮아진다. 생물세정법의 경우 운전비용이 생물살수여과법이나 생물여과법에 대해 다소 높는데 그 이유는 처리효율이 다소 낮아 생물반응조에서 수리학적 체류시간이 길어지며 흡수탑 운전비용, 생물반응조 포기비용, 슬러지 제거 및 처분 비용 등의 추가 비용이 들기 때문이다.

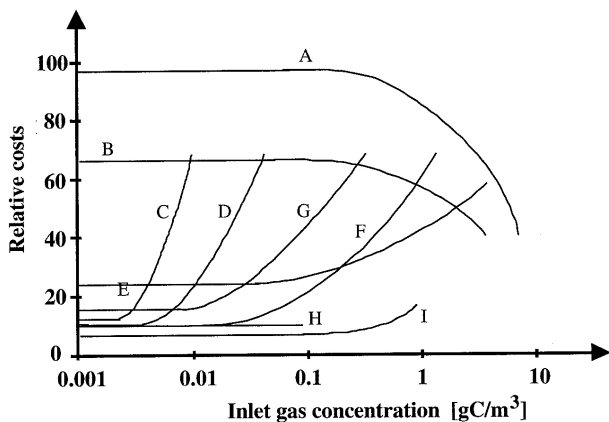


Figure 9. Comparison of relative costs of several waste gas treatment techniques[47].

- A) thermal incineration(incl. heat recovery); B) Catalytic incineration(incl. heat recovery); C) active carbon adsorption(no regeneration); D) active carbon adsorption(incl. regeneration); E) adsorption with thermal carbon incineration; F) absorption in water; G) chemical oxidation; H) bioscrubber; I) biofilter and biotrickling filter

5.3 시장성

생물학적 방법을 이용한 대기오염물질 처리시설은 친환경적인 방법으로 최근 들어 빠른 성장세를 나타내고 있다. 최근 시장 조사에 의하면 미국의 경우 1996년 1천만\$, 2000년 1억\$ 빠른 성장을 보이고 있다[8]. 현재까지 도장/피복, 목재, 퇴비화시설에서 발생하는 대기오염물질에 적용되었으나 최근

들어 VOCs와 유해대기오염물질(hazardous air pollutant: HAP)처리에 대한 가능성과 타당성이 높아짐에 따라 시장규모는 커질 것으로 예상된다. 생물학적 방법 적용이 가능한 산업은 석유, 도장/피복, 식품, 접착제, 종이/펄프, 금속/주물, 축산, 가구, 향료/향신, 화학물질제조/저장, 하·폐수처리 등의 산업이다[1,15,16].

상업적 규모시설의 처리용량도 점차 증가하여 1987년에 5,000 m³/h, 1991년에 4만 m³/h, 1997년에 10만 m³/h 정도가 일반적으로 적용되었으며, 최근 계획되는 시설은 100만 m³/h에 이르러 건설/운전비용이 저렴해지고 있다[15,29]. 특히 대기오염물질 농도가 1 g/m³ 이하의 저농도의 경우 처리비용이 \$1~6/kg of pollutant로써 기존의 처리방법에 비해 확실한 경쟁력을 갖추고 있다. 또한 독일의 107개 조사대상 생물여과시설 중 95%에 해당되는 시설에서 설계목표처리 성능 이상으로 조사되어 기술적 측면에서도 긍정적으로 평가받고 있다[1,8,15]. 최근 들어 토양오염에 대한 관심이 높아짐에 따라 토양오염 정화에 생물학적 기술적용이 검토되고 있다. 주유소, 공단지역에 기름으로 오염된 토양을 가열공기로 휘발성 오염물질을 추출(탈착)한 후 배기가스를 생물학적으로 처리하는 기술이 검토되고 있으며 시장 규모는 상당히 큰 것으로 조사되었다[1,9]. 최근 국내에서도 각 지방자치단체의 하·폐수, 음식쓰레기 등 환경정화시설 등에서 발생하는 악취를 처리하는 기술로 수요가 크게 증가하고 있는 실정이다. 앞에서 고찰된 바와 같이 생물학적 방법을 이용한 VOCs와 악취 등의 대기오염물질 처리기술은 일반적으로 산업체에서 배출되고 있는 대기오염물질의 종류, 농도와 유량 등을 감안한다면 기존 처리 방법의 단점을 보완하여 대체할 수 있는 친환경적이며 경제성이 높은 기술이다.

6. 결 언

최근에는 생물학적 방법으로 다양한 종류의 대기오염물질을 처리하는 방법들이 연구되고 있으며, 특히 광화학 스모그를 유발하는 공기 중 VOCs와 악취 처리에 실용화 가능성이 높아지고 있다. 기존의 처리방법은 배출 유량이 크고, 저농도의 대기오염물질을 처리하기 위해서는 시설투자비용, 운전비용과 에너지가 많이 소요되는 등, 여러 가지 해결해야 할 문제점을 가지고 있다. 반면 생물학적 방법은 기존 처리방법의 단점을 보완할 수 있는 친환경적이며 경제성이 높은 처리기술로 평가되고 있다. 본 논문에서는 공기 중 VOCs 및 악취 등 기존 처리방법을 보완할 수 있는 대안으로 시도되고 있는 생물학적 방법 중 실제 적용성과 경제성이 큰 생물여과법, 생물살수여과법, 생물세정법의 기본원리와 이론 및 실용적 내용을 다루었다. 특히 생물학적 방법들의 운전인자와 성능에 미치는 영향인자 및 비용 등에 대해 분석 고찰하였다.

감사의 글

본 연구의 일부 내용은 경북환경기술개발센터의 2003년도 연

구개발사업 지원에 의해 이루어진 것이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Devinny, J. S., Deshusses, M. A., and Webster, T. S., *Biofiltration for Air Pollution Control*, Lewis Publisher, 1999.
- Leson, G., and Winer, A. M., "Biofiltration: An Innovative Air Pollution Control Technology for VOC Emissions," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**(8), 1045-1054 (1997).
- Won, Y. S., and Deshusses, M. A., "Technology of VOC Removal in Air by Biotrickling Filter," *J. Korean Soc. Atmo. Environ.*, **19**(1), 101-112 (2003).
- Philip, L., and Deshusses, M. A., "Sulfur Dioxide Treatment from Flue Gases Using a Biotrickling Filter," *Environ. Sci. Technol.*, **37**(9), 1978-1982 (2003).
- Won, Y. S., Han, D. H., Stuchinskaya, T., Park, W. S., and Lee, H. S., "Electron Beam Treatment of Chloroethylenes/Air Mixture in a Flow Reactor," *Radiat. Phys. Chem.*, **63**, 165-175 (2002).
- Wu, Y. P., and Won, Y. S., "Reaction Kinetics Modeling of Combustion or Pyrolysis on Chlorinated Hydrocarbons," *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**(6), 775-786 (2003).
- Wu, Y. P., Won, Y. S., "Thermal Decomposition of 1,1-Dichloroethene Diluted in Hydrogen", *J. Hazard. Mater.*, **B105**, 63-81 (2003).
- Kan, E., and Deshusses, M. A., "Development of Foamed Emulsion Bioreactor for Air Pollution Control," *Biotechnol. Bioeng.*, **84**(2), 240-244 (2003).
- Kennes, C., and Veiga, M. C., *Bioreactors for Waste Gas Treatment*, Kluwer Academic Publishers, 2001.
- Kosteltz, A. M., Finkelstein, A., and Sears, G., "Characterization of Biofiltration System Degrading VOCs," Paper #96-RA87B.02, Air & Waste Manage. Assoc. 89th Annual Conference and Exhibition, Pittsburgh, PA, (1996).
- Won, Y. S., "Operating Parameters and Performance of Biotrickling Filtration for Air Pollution Control," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(4), 474-484 (2005).
- Ottengraf, S. P., *Exhaust Gas Purification*, Biotechnology, edited by Rehm, H. J. and Reed, G., Vol. 8, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1986.
- Yang, Y., and Allen, E. R., "Biofiltration control of hydrogen sulfide 1. Design and operational parameters," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **44**, 863-868 (1994).
- Yang, Y., and Allen, E. R., "Biofiltration Control of Hydrogen Sulfide 2. Kinetics, Biofilter Performance, and Maintenance," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **44**, 1315-1321 (1994).
- Kennes, C., and Thalasso, F., "Waste Gas Biotreatment Technology," *J. Chem. Technol. Biot.*, **72**, 303-319 (1998).
- Deshusses, M. A., and Cox, H. H. J., *Encyclopaedia Environmental Microbiology*, McGraw Hill, 2001.
- Choi, D. S., Devinny, J. S., and Deshusses, M. A., "Behavior of Field Scale Biotrickling Filter under Nonsteady State Conditions," *J. Environ. Eng.*, March, 322-329 (2004).
- Cox, H. H. J., and Deshusses, M. A., "Co-treatment of H₂S and Toluene in a Biotrickling Filter," *Chem. Eng. J.*, **3901**, 1-12 (2001).
- Liu, Y., Quan, X., and Sun, Y., "Simultaneous Removal of Ethyl Acetate and Toluene on Air Streams Using Compost-based Biofilter," *J. Hazard. Mater.*, **B95**, 199-213 (2002).
- Lu, C., Chu, W., and Lin, M., "Removal of BTEX Vapor from Waste Gases by a Trickl Bed Filter," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **50**, 411-417 (2000).
- Zhu, X., Suidan, M. T., Alonso, C., Yu, T., and Kim, B. J., "Biofilm Structure and Mass Transfer in a Gas Phase Tickle-Bed Biofilter," *Water Sci. Technol.*, **43**(1), 285-293 (2001).
- Kim, S., and Deshusses, M. A., "Development and Experimental Validation of a Conceptual Model for Biotrickling Filtration of H₂S," *Environ. Prog.*, **22**(2), 119-127 (2003).
- Cox, H. H. J., and Deshusses, M. A., "Chemical Removal of Biomass from Waste Air Biotrickling Filter," *Wat. Res.*, **33**(10), 2383-2391 (1999).
- Smith, F. L., Sorial, G. A., et al., "Evaluation of Trickle Bed Air Filter Performance as a Function of Inlet VOC Concentration and Loading and Biomass Control," *Waste Manage. Assoc.*, **48**, 627-636 (1998).
- Chou, M. S., and Wu, F. L., "Treatment of Toluene in an Air Stream by Biotrickling Filter Packed with Slag," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **49**, 386-398 (1999).
- Cox, H. H. J., and Deshusses, M. A., "Effect of Starvation on the Performance of Re-acclimation of Biotrickling Filters for Air Pollution Control," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3069-3073 (2002).
- Won, Y. S., Lee, T. J., Wu, Y. P. and Deshusses, M. A., "An Environmentally Friendly Method for Controlling Biomass in Biotrickling Filters for Air Pollution Control," *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**(1), 60-65 (2004).
- Holubar, P., Andorfer, C., and Braun, R., "Effects of Nitrogen Limitation on Biofilm Formation in a Hydrocarbon Degrading Trickle Bed Filter," *Appl. Microbiol. Biot.*, **51**, 536-540 (1999).
- Gabriel, D., and Deshusses, M. A., "Retrofitting Existing Chemical Scrubbers to Biotrickling Filters for H₂S Emission Control," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **100**(11), 6308-6312 (2003).
- Deshusses, M. A., and Webster, T. S., "Construction and Economics of Pilot/Full Scale Biological Trickling Filter Reactor for the Removal of VOCs from Polluted Air," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **50**, 1947-1956 (2000).
- Gabriel, D., Cox, H. H. J., and Deshusses, M. A., "Conversion of Full Scale Wet Scrubbers to Biotrickling Filters for H₂S

- Control a Publicly Owned Treatment Works," *J. Environ. Eng.*, Oct. 1110-1117 (2004).
32. Gabriel, D., and Deshusses, M. A., "Performance of Full Scale Biotrickling Filter Treating H₂S at a Gas Contact Time of 1.6 to 2.2 Seconds," *Environ. Prog.*, **22**(2), 111-118 (2003).
 33. Gabriel, D., and Deshusses, M. A., "Technical and Economical Analysis of the Conversion of Full Scale Scrubber to a Biotrickling Filter for Odor Control", *Wat. Sci. Technol.*, **50**(4), 309-318 (2004).
 34. Diks, R. M., and Ottengra, S. P., "Verification Studies of a Simplified Model for the Removal of Dichloromethane from Waste Gases Using a Biological Trickling Filter," *Bioproc. Eng.*, **6**, 131-140 (1991).
 35. Hartmans, S., and Tramper, J., "Dichloromethane Removal from Waste Gases with a Biotrickling Filter," *Bioproc. Eng.*, **6**, 83 (1991).
 36. Allen, D. G., Kong, Z. et. al., "Thermophilic Biofiltration of VOCs," 93rd Annual Meeting Proceeding, Air & Waste Manage. Assoc. Pittsburg, PA (2000).
 37. Cox, H. H. J., Sexton, T., Shareefdeen, J. M., and Deshusses, M. A., "Thermophilic Biotrickling Filtration of Ethanol Vapors," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2612-2619 (2001).
 38. Kirchner, K., Wagner, S., and Rehm, H. J., "Removal of Organic Air Pollutants from Exhaust Gases in the Trickle-Bed Bioreactor. Effect of Oxygen," *Appl. Microbiol. Biot.*, **45**, 415-419 (1996).
 39. Weber, F. J., and Hartmans, S., "Use of Activated Carbon as a Buffer in Biofiltration of Waste Gases with Fluctuating Concentrations of Toluene," *Appl. Microbiol. Biot.*, **43**, 365-369 (1995).
 40. Cox, H. H. J., and Deshusses, M. A., "Biomass Control in Waste Air Biotrickling Filters by Protozoan Prediction," *Biotechnol. Bioeng.*, **62**, 216-224 (1999).
 41. Pedersen, A. R., Moller, S., and Molin, S., "Activity of Toluene Degrading *Pseudomonas putida* in the Early Growth Phase of a Biofilm for Waste Gas Treatment," *Biotechnol. Bioeng.*, **54**, 131-141 (1997).
 42. Cox, H. H. J., and Harder, W., "Performance of a Styrene Degrading Biofilter Containing the Yeast," *Biotechnol. Bioeng.*, **53**, 259-266 (1997).
 43. Deziel, E., and Coeau, Y., "Two-Liquid Phase Bioreactor for Enhanced Degradation of Hydrophobic/Toxic Compounds," *Biodegradation*, **10**, 219-233 (1999).
 44. van Groenestijn, J. W., "Biotechniques for Air Pollution Control," *Biodegradation*, **4**, 283-301 (1993).
 45. Nishmura, S., and Yoda, M., "Removal of H₂S from an Anaerobic Biogas a Bioscrubber," *Water. Sci. Technol*, **38**, 337-344 (1997).
 46. Hansen, N. G., and Rindel, K., Recent Experiences with Biological Scrubber for Air Pollution Control, Elsevier Science Publisher, 1992.
 47. Deshusses, M. A., "Biodegradation of Mixtures of Ketone Vapours in Biofilters for Treatment of Waste Air," Ph.D. Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Swiss (1994).
 48. Overcamp, T. J., "An Integrated Theory for Suspended Growth Bioscrubber," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **43**, 753-759 (1993).
 49. Zuber, L., Dunn, I. J., and Deshusses, M. A., "Comparative Scale-up and Cost Estimation of a Biological Trickling Filter and a Three Phase Airlift Bioreactor for the Removal of Methylene Chloride from Polluted air," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **47**, 969-975 (1997).