# 악취제거를 위한 바이오필터 개발에 관한 연구

김선일*
조선대학교 화학공학과
(sibkim@chosun.ac.kr*)

# A Study on the Development of Biofilter for Odor Removal

Sun-Il Kim*
Dept. of Chemical Engineering, Chosun University
(sibkim@chosun.ac.kr*)

## 서론

폐・하수처리장, 분뇨처리장, 동물축사, 쓰레기처리시설의 침출수 처리장 등에서 발생하는 악취물질들은 작업장 내의 근로자뿐만 아니라 인근 지역주민들에게 정신적인 불쾌감을 주는 동시에 인체에 매우 유해한 물질들이다. 이러한 악취 발생원들이 인간의 주변 환경에 다양하게 분포되기 시작하면서부터 주요한 민원의 대상이 되었고 이들 악취물질을 제거하기 위한 시설은 절대적으로 부족하며, 기존의 탈취시설의 탈취효과도 매우 낮은 것으로 보고 되어있어 악취물질 탈취기술의 개발이 필요한 시점이다. 특히, 시 구역이 점차 확대됨에 따라 환경기초시설이 주거지역과 근접하게 되어 악취는 더욱더 심각한 환경문제로 대두되고 있다. 또한 일반산업분야나 대기오염 물질중의 대부분은 교통수단이나 제조분야 등으로부터 기인되는 입자상 분진이며, 이러한 오염물질은 중성능 필터(medium filter), 고성능 에어필터(HEPA, ULPA filter) 등 섬유질 필터에 의하여 대부분 여과되며, 대기 중의 배기가스나 가스 상의 분진, 작업장의 특성에 따른 가스상의 오염, 공공장소나 사무실, 주택내의 인체로부터 발생되는 냄새 등의 제거를 위해서는 활성탄 필터가 효과적이다. 그러나 활성탄은 일반적으로 암모니아와 같은 저분자량의 극성이 높은 분자의 물리흡착이 어렵다. 따라서 공기정화용 필터로 활성탄을 사용할 경우 처리효율이 낮고 흡착제의 충진량이 많아 시설용량이 커지며 시설비 투자가 높아지고 또 재생도 어려워 운영비도 많이 드는 결점이 있다.

활성탄은 비표면적이 크고 세공구조가 미세하게 발달되어 있으며 활성탄 표면이 소수성이기 때문에 수증기에 대한 흡착 친화도가 낮고 저농도가스에 대한 흡착의 친화도가 높기 때문에 공기중의 유해가스를 제거하는데 많이 이용되고 있으나 흡착질 중 활성탄에 대한 친화도가 낮으면 탈취조작시간이 짧다는 단점이 있다. 이러한 경우 화학적 첨착물질을 첨가한 첨착활성탄을 사용하면 탈취효과도 증대되고, 탈취조작 운전시간을 훨씬 연장하는 것이 가능하므로 탈취조작에서 경제적이 된다. 대부분의 표면복합체들은 강도가 다른 산성 산화물그룹들이다. 따라서 표면처리에 의한 흡착능력의 향상은 이들 표면복합체들의 증가 혹은 변환을 의미한다. 활성탄은 비표면적이 크고 세공구조가 미세하게 발달되어 있으며 활성탄 표면이 소수성이기 때문에 수증기에 대한 흡착 친화도가 낮고 저농도 가스에 대한 흡착의 친화도가 높기 때문에 공기중의 유해가스를 제거하는데 많이 이용되고 있으나 흡착질 중 활성탄에 대한 친화도가 낮으면 탈취조작시간이 짧다는 단점이 있다. 이러한 경우 화학적 첨착물질을 첨가한 첨착활성탄을 사용하면 탈취효과도 증대되고, 탈취조작 운전시간을 훨씬 연장하는 것이 가능하므로 탈취조작에서 경제적이 된다. 일반적으로 단일성분의 흡착 능력은 흡착용량과 흡착속도로 평가된다. 활성탄의 흡착능력은 활성탄의 종류나 피흡착제에 따라 달라질 뿐만 아니라 처리하고자 하는 물질의 pH 또는 용존 물질에 의하여도 변한다. 활성탄의 흡착의 정도는 흡착 등온식을 이용하여 예측할 수 있다. 그러나 처리하고자 하는 물질의 복잡성과 여러 가지 형태의 화합물이 가지는 흡착의 정도는 일반적인 흡착속도 방정식을 이용하여 예측하는 것이 쉽지 않다.

분자구조나 기타 변수들이 흡착의 정도에 큰 영향을 미치기 때문이다. 이러한 흡착의 정도를 수식화 하는 것이 어렵기 때문에 이를 파악하기 위하여 경험적인 접근방법을 채택해야 한다. 따라서 오염물질의 제거율을 나타내는 파과곡선, 활성탄의 흡착능력, 운전에 미치는 공정 변수의 영향력 등에 관한 사항은 각각의 상황에 맞는 실험 하에서 알아내야 한다. 따라서 본 연구에서는 활성탄에 화학적 표면처리(첨착)를 하여 악취성분의 흡착능력을 증가시켜 작은 시설용량으로 처리효율이 높은 바이오필터를 개발하고자 하였다.

## 실험

열처리활성탄 제조시 사용한 첨착시약은 KOH를 사용하였다. 선정된 화합물을 증류수에 녹여 KOH 1.2, 2.0, 3.0, 4.0M의 수용액 또는 KOH와 활성탄소의 무게비가 KOH/AC=1, 2, 4, 6이 되도록 수용액 250mL를 만들고 전 처리된 흡착제 50g을 정량하여 수용액과 혼합한 후 3시간 동안 60℃의 질소 분위기에서 가열하였다. 함침된 흡착제를 건조기에서 24시간 동안 건조시킨 다음 온도 프로그램이 가능한 활성화로에 넣고 질소 분위기 하에서 가열하였다. 가열 조건은 800℃에서 100분 동안 가열한 다음 열처리된 흡착제를 다시 증류수에 넣고 여러 번 세척하여 잔류 화합물을 제거한 후 다시 건조기에 넣고 24시간 동안 건조하여 완성하였다. VOCs에 대해 단일성분계 및 다성분계 실험을 행할 수 있도록 실험장치를 설계 제작하였다. 흡착장치에서는 흡착탑은 내경 1/2 in, 길이 30cm의 sus tube를 사용하였고 흐름라인은 1/4 in, sus tube를 이용하였다. 입상활성탄(GAC)으로 흡착탑을 충전할 경우 충전된 상부와 하부층에 glass wool을 채워 넣어 활성탄을 지지하도록 하였다. 활성탄의 흡착질 충전층의 길이는 2.0 cm로 맞추었다. 흡착탑에는 온도센서와 조절기를 부착하여 흡착탑의 온도를 조절하였다. VOCs의 농도는 원하는 농도를 얻기 위해 MFC를 통하여 일정량의 VOCs가 흐를 수 있도록 하였다. Air의 경우 실리카겔과 활성탄층을 통과하여 수분과 기타 실험결과에 영향을 줄 수 있는 가스를 제거한 후 사용하였다. 흡착탑 전후에 시료 채취구(sampling port)를 설치하여 gas syringe를 이용하여 시료를 채취하여 불꽃 이온화 검출기(F.I.D : Flame Ionization Detector)가 장착된 gas chromatography(Shimandzu 14B)를 사용하여 분석하였다.

## 결과 및 토론

1) 황화수소와 암모니아에 대한 흡착 특성

첨착활성탄은 산성가스와 염기성가스에 대해 특별한 작용기를 가짐으로써 흡착량을 증가시킬 수 있다. 따라서 첨착활성탄의 성능을 파악하기 위해 먼저 황화수소와 암모니아에 대한 흡착실험을 실시하였다. 5.02% 황화수소와 암모니아 bomb에서 나오는 각각의 기체는 MFC에 의해 공기와 혼합되어 원하는 농도로 주입되었다. 유입되는 황화수소와 암모니아의 농도는 각각 103±2 ppm, 64±3 ppm이었으며 가스의 유량은 2 L/min, 온도는 25℃의 조건에서 실험하였다. 황화수소의 농도는 공정시험법 중 메틸렌블루법(흡광광도법)과 가스검지관을 이용하였고, 암모니아의 농도는 인도페놀법과 가스검지관을 이용하여 측정하였다. 첨착시약 중 효과적인 첨착제를 선정하기 위해 비첨착 활성탄과 KCl, NaOH, KI 로 첨착된 활성탄의 황화수소에 대한 흡착특성을 실험하였다. 황화수소에 대한 흡착성능은 KI가 가장 우수한 성능을 나타내었으며, KCl은 비첨착활성탄과 비교하여 별다른 차이를 보이지 않았다. KI로 첨착한 활성탄은 58.4 mg $H_2S$/g의 흡착량을 보였다. 첨착활성탄의 물리적 특성을 알아보기 위해 NaOH의 농도를 조절하여 첨착활성탄을 제조하였다. NaOH에 의해 첨착된 첨착활성탄 중에서 첨착율이 0.9 wt%, 5.5 wt%인 첨착활성탄과 비첨착활성탄의 비표면적은 비첨착활성탄의 비표면적이 1050 $m^2$/g, 0.9 wt%인 첨착활성탄이 880 $m^2$/g, 5.5 wt%인 첨착활성탄이 781 $m^2$/g으로 측정되어 비표면적은 첨착이 진행될수록 반비례하여 감소하는 것으로 나타났다. 이는 첨착 시약인 NaOH 용액에 의해 활성탄의 미세기공이 막히기 때문

인 것으로 판단된다. KI의 농도에 따른 흡착성능을 비교하기 위해 각각의 KI 수용액을 0.1 mol, 0.2 mol, 0.3 mol, 0.5 mol, 1.0 mol로 제조하여 3시간 동안 첨착시킨 결과, 0.5 mol KI로 첨착한 경우가 가장 황화수소 흡착성능이 우수하였다. 암모니아의 흡착특성을 비교하기 위해 $HNO_3$, $H_2SO_4$ 1 mol 수용액을 준비하여 황화수소의 경우와 같이 3시간 동안 첨착시킨 후 24시간 동안 110℃ 에서 건조시켰다. 주입농도는 64 ppm이었으며 $H_2SO_4$에 의해 첨착된 활성탄이 가장 우수한 것으로 나타났으며 흡착량은 4.6 mg/g이었다.

2) VOCs에 대한 흡착 특성

세탁소에서 발생하는 VOCs 중 발생량이 가장 많고 대표적인 Benzene, Toluene, Xylene에 대한 활성탄(AC)의 흡착특성을 고정층 흡착탑 장치에서 상대습도를 고려하여 알아보았다. Benzene의 경우 상대습도가 90%일 때 많이 감소하는 것으로 나타났으며 약간의 roll-over 현상이 나타났다. 파과시간을 도입된 농도 300 ppm의 10%가 배출되는 시간으로 보면 상대습도 0%, 40%, 90%로 증가할 때 파과시간은 240분, 200분, 120분으로 급격히 감소하였다. Toluene과 Xylene의 경우 Benzene과 마찬가지로 상대습도가 증가할수록 흡착량이 감소하여 Toluene의 경우 파과시간이 300분, 280분, 160분으로 감소하였고, Xylene의 경우 300분, 240분, 120분으로 감소하였다. Benzene-Toluene 2성분계에서 파과곡선의 물질전달영역의 개형은 단일성분계와 다르게 나타났다. Benzene의 파과가 먼저 일어나 배출농도가 도입농도의 1.5배 정도까지 상승하였다가 Toluene의 파과와 동시에 Benzene의 배출농도는 감소하여 도입농도를 유지하게 되었다. Toluene-Xylene 2성분계에서 파과곡선의 경우 Toluene에서 roll-up 현상이 발생하였다. Benzene, Toluene, Xylene을 제거하기 위한 첨착활성탄은 가장 좋은 성능을 보인 KI에 의해 첨착된 활성탄을 사용하였다. 열처리한 첨착활성탄은 KOH에 의해 첨착한 후 800℃에서 2시간동안 열처리한 시료를 사용하였다. KI에 의해 첨착된 활성탄은 일반 활성탄과 거의 같은 흡착량을 보이거나 더 적은 흡착량을 나타내었다. 이는 NaOH 첨착시에 나타난 것과 같이 첨착율이 증가할수록 비표면적이 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 하지만, 열처리를 한 첨착활성탄은 일반 활성탄보다 Benzene, Toluene, Xylene 세 가지 성분 모두에서 더 나은 성능을 보였다. 열처리한 첨착 활성탄의 총 흡착량은 Benzene 397 mg/g-AC, Toluene 548 mg/g-AC, Xylene 589 mg/g-AC이다. 이는 일반 활성탄의 흡착량이 Benzene 324 mg/g-AC, Toluene 412 mg/g-AF, Xylene 511 mg/g-AC인 것에 비해 각각 18.4%, 24.2%, 13.3% 증가한 양이다.

## 결론

활성탄에 화학적 표면처리를 하여 악취성분의 흡착능력을 증가시키고자 첨착활성탄을 제조하여 흡착실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) KCl, NaOH, KI로 첨착한 활성탄 중 황화수소에 대한 흡착량이 가장 큰 것은 KI로 첨착한 경우로 58.4mg $H_2S$/g-AC였으며, $HNO_3$, $H_2SO_4$로 첨착한 활성탄 중 $NH_3$에 대한 흡착량이 가장 큰 것은 $H_2SO_4$로 첨착한 경우로 4.6mg $NH_3$/g-AC이었다.

(2) Benzene-Toluene 2성분계에서 파과곡선의 물질전달영역의 개형은 단일성분계와 다르게 나타났다. Benzene의 파과가 먼저 일어나 배출농도가 도입농도의 1.5배 정도까지 상승하였다가 Toluene의 파과와 동시에 Benzene의 배출농도는 감소하여 도입농도를 유지하게 되었다. 한편, Toluene-Xylene 2성분 파과곡선의 경우 Toluene에서 속도론적 차이에 의해 roll-up 현상이 발생하였다. 열처리를 한 첨착활성탄은 일반 활성탄보다 Benzene, Toluene, Xylene 세 가지 성분 모두에서 더 우수한 성능을 보였다.

따라서 본 연구에서 개발한 첨착활성탄은 하수처리장, 분뇨처리장, 동물축사, 쓰레기처리장의 악취 및 산업현장의 VOCs 제거를 위한 경제적인 방법으로 사용 가능할 것으로 기대된다.

## 감 사

본 연구는 광주지역환경기술개발센터의 2004년도 (산학)연구비의 지원(04-4-40-44)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 손성섭, 김진오, 최광호, 상수 고도처리에서 활성탄 재생기술, 1999.
2. 김종규, 활성탄소의 특성 비교 및 사업장 적용(1), 환경기술인회보 **171:**78~84, 2000.
3. T. D. Reyolds, Unit operations and processes in environmental engineering, PWS Pub. Co. 1996.
4. M. M. Maroto-Valer, Z. Tang and Y. Zhang, CO2 Capture by Activated and Impregnated Anthracties, *Fuel Pro. Tech.*, **86**:1487~1502, 2005.
5. Y. C. Chung, Y. Y. Linand and C. P. Tseng, Removal of High Concentration of $NH_3$ and Coexistent $H_2S$ by Biological Activated Carbon Biotrickling Filter, *Bioresource Tech.*, **96**:1812~1820, 2005.
6. O. TerZic, J. Krstic, A. Popovic and N. Dogovic, Synthetic Activated Carbons for the Removal of Hydrogen Cyanide from Air, *Chem. Eng. and Pro.*, **44**:1181~1187, 2005.
7. D. Tom, Unit operations and processes in environmental engineering, PWS Pub. Co., 1996.
8. M. Suzuki, D. M. Misic, O. Koyama and K. Kawazoe, *Chem. Eng. Sci.*, **33:**271, 1978.