

Biofilter를 이용한 VOC 처리 특성 및 미생물 첨가에 의한 영향

김승수 · 박대원 · 김소영* · 김종화 · 함승주† · 김응빈* · 김우식

연세대학교 공과대학 화학공학과, *이과대학 생물학과
(2000년 2월 7일 접수, 2001년 5월 21일 채택)

VOC Treatment Characteristics using Biofilter and its Performance Enhancement with the Addition of Microorganisms

Seung-Su Kim, Dae-Won Park, So-Young Kim*, Jong-Hwa Kim, Seung Joo Haam†, Eunbin Kim* and Woo-Sik Kim

Department of Chemical Engineering, *Department of Biology, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received 7 February 2000; accepted 21 May 2001)

요 약

본 실험에서는 실험실크기 biofilter에서 온도, bed length, 체류시간(가스흐름량), 농도, 적정 수분량 지역 등을 대상으로 toluene 분해 실험을 진행하였다. 본 실험에서의 온도의존성 결과로서, 저온보다 고온에서 효율이 더 상승하는 것으로 나타났으며, 최적의 효율을 나타내는 온도는 모든 농도에서 32-35 °C임을 알 수 있었다. 가스흐름량 대비 제거효율은 도입되는 가스흐름량이 많아짐에 따라 감소하였으며, 가스흐름량에 따른 제거속도와 제거효율은 서로 상반되는 경향을 나타냈다. 도입 농도 251 g/m³ 이하에서는 0차 반응의 결과를 나타내었으며, 같은 체류시간에서 bed length가 길어짐에 따라 반응속도는 증가하였지만 지속적으로 증가하지는 않았다. 초기의 미생물 서식양상과 처리후의 서식양상을 비교하면, agglomeration으로 인해 투과 기공이 작아지면서 셀 자체의 증식활동이 저해됨으로써 제거효율이 저하된다는 것을 알 수 있었다. 그 외에 최적 수분 지역 실험을 통하여 bed length에 따른 반응속도를 고찰하였으며 cell의 CFU(Colony Forming Unit) 측정을 통해 최적수분지역이 cell의 증식활동에 미치는 영향을 고찰하였다.

Abstract – In this study, the degradation of toluene by lab-scale biofilter inoculated with *pseudomonas putida* DK-1 was investigated with variation of the several environmental parameters, such as temperature, bed length, residence time (gas flow rate), concentration and optimal humidity zone. Removal efficiency increased as the operating temperature increased and the optimal temperature range to treat toluene gas was found to be 32-35 °C. The effect of gas flow rate on toluene degradation was investigated at different gas flow rates of 20-100 ml/min. Increasing the gas flow rate showed an inverse effect on the elimination rate (ER) and the removal efficiency (RE). The removal efficiency was roughly constant and consequently the biodegradation rate was independent of concentration of toluene at the inlet load lower than 251 g/m³. The optimal humidity dominance zone (40-60%) increased as bed length increased. The biodegradation rate of the toluene with respect to the bed length (3, 6, 9, 12 and 15 cm) increased up to 80 h but was then independent of the bed length after 80 h except for the 3 cm bed length.

Key words: Biofilter, Elimination Rate, *Pseudomonas putida* DK-1, Removal Efficiency

1. 서 론

생물학적인 처리방법은 촉매산화, 소각, 그리고 흡착과 같은 다른 제거기술에 비해 좀 더 경제적이고 능률적이며 오염물질이 또 다른 단계로 가는 것이 아니라 산화물로 전환되며, 또한, 생물학적인 방법은 저렴하고 안정적으로 운전될 수 있다[1, 2, 13].

미생물을 이용한 탈취방법은 1920년대에 하수처리장에서 발생하는 H₂S 가스를 처리할 수 있다는 기본개념이 발표된 이래 관심을 끌게 되

었으며 그후 토양층을 이용한 탈취법이 1957년 미국에서 특허화 되었다. 그 후 미국과 캐나다에서 토양층 biofilter를 다수 설치 운영하였으나 연구개발은 독일 및 네덜란드에서 더욱 활발히 진행되어 토양층이 요하는 넓은 설치면적을 줄이기 위해 유기담체 biofilter가 개발되어 1960년대 이후로 널리 보급되었으며 다른 대기오염 방지기술에 비하여 시설투자 및 유지관리비가 훨씬 낮기 때문에 다량의 저농도 폐가스를 방출하는 하수처리장, 도축장 및 식품공장에 이용되고 있으며 유럽 각국에서는 현재 약취 및 최근 엄격히 규제되고 있는 휘발성 유기물질(VOC) 제거에 관한 효과적인 기술로서 인정받고 있다[3-5].

일반적으로 biofilter는 유량이 많고 저 농도인 폐 가스 처리에 주로

†E-mail: haam@yonsei.ac.kr

쓰이는데, lab-scale biofilter에서는 우수 분해세균인 *Pseudomonas putida* strain DK1을 media에 직접 배양시켜서 고농도 VOC 처리 가능성을 알아보았다. 위에서 언급한 고농도 VOC 처리의 목적은 악취제거 및 저농도의 VOC를 배출하는 곳 뿐만 아니라 고농도의 VOC를 배출하는 화학공장 등으로 biofilter의 활용영역을 넓히는 데에 있다. 또한 여러 가지 환경변수들 즉, 온도, 가스유량, 농도, 적정 수분량 지역의 변화, bed length 등은 biofilter를 설계하는데 있어서나 조작하는데 있어서 중요한 변수이며, 최적으로 운용하기 위해서는 필수 인자들이다. 본 실험에서는 이러한 환경변수에 대한 최적점을 설정하기 위해서 온도(18-40 °C), 가스흐름량(20-100 ml/min) 그리고 inlet load[83-355 g/(m³ · h)]를 변화시켰다. 또한 bed length(3-15 cm)에 따른 제거효율과 제거속도에 대해서도 고찰하였다. 본 실험의 결과는 차후에 scale up에 있어서나, 현장에서 많이 사용되는 중온성 호기성 토양균의 biofilter에서의 적용을 이해하는데 도움이 될 것이다.

2. 실험

2-1. 분해세균

우수한 benzene, toluene 분해세균을 분리하기 위해서 BTX(Benzene, Toluene, Xylene)로 오염된 지역을 선정하여 초기 토양 시료를 준비했다. 이들 토양 시료로부터 benzene, toluene을 이용하여 증식배양을 수행하였고 이를 유일한 탄소 및 에너지원으로 이용하여 성장할 수 있는 세 종류의 세균을 일차적으로 분리하였다. 모두 Gram 음성균으로 밝혀진 이들 3종의 세균은 고체배지에서 자라는 colony의 색깔 및 모양 그리고 광학 현미경으로 관찰되는 형태학적 특성으로 볼 때 각기 다른 세균인 것으로 판명되었다. 예비실험 결과, 가장 분해능력이 뛰어난 *P. putida* 세균을 선택하여 biofilter 실험에 이용하였다. Benzene, toluene을 각각 유일한 탄소원으로 이용하는 세균의 성장 여부는 고체 MSB (mineral salts basal) 배지[6]를 이용하여 판단하였다. 채취한 배출액을 멸균수에 적당한 농도로 희석하여 20 mM succinate가 들어있는 고체 MSB 배지와 탄소원이 배제된 고체 MSB 배지에 각각 도말하였다. 후자의 경우에는 benzene, toluene을 각각 vapor 상태로 공급하였다. 세균의 배양은 30 °C[7]에서 실시하였고, 24시간 경과 후 형성된 colony 숫자를 계산하였다.

2-2. Media

Biofilter의 충진제로는 크기가 2-3 cm인 나무껍질이 사용되었고, 실험 시작 전부터 내부의 조건이 혐기적으로 변하지 않도록 충분한 공기를 공급해 주었다. 또한 실험 이전에 media 내부에 선택된 균주의 농도를 충분히 높게 해주기 위하여, *P. putida* strain DK1을 나무껍질에서 2일 동안 직접 배양시켜 각각 채워 넣었다. 실험이 시작된 후에는 어떠한 부가적인 영양분이나 pH buffer가 첨가되지 않았다.

본 실험에서는 VOC로서 HPLC grade의 toluene(Kanto Chemical Co., Japan) 만을 사용하였다.

2-3. 실험방법

본 실험에 사용된 실험장치는 lab-scale biofilter로서 Fig. 1과 같다.

2-3-1. Biofilter

Lab-scale biofilter는 길이 30 cm, 내경 5 cm인 두 개의 pyrex glass tubing으로 이루어져 있다. 질소를 VOC 발생기에 기포 형태로 통과시켜 VOC 증기를 발생시키고 mixing tank를 통과시킨 후 biofilter에 공급하였다. Mixing tank는 VOC generator에서 나오는 VOC의 농도의 변화를 줄여주는 완충작용도 하게 된다. VOC generator로 들어가는 질소의 유량은 metering valve와 유량계로 조절 및 확인하여 농도를 맞추었다. 또한 VOC generator 뿐만 아니라 mixing tank에도 질소를 공급하여 원하는

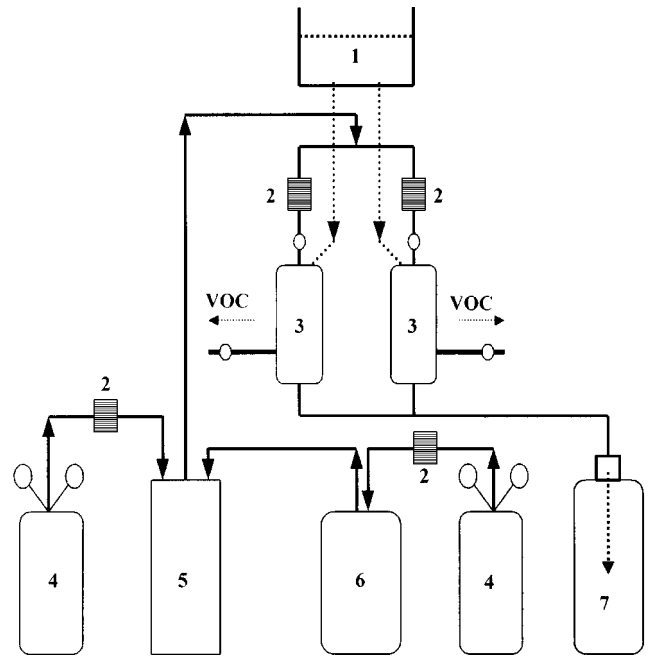


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale biofilter.

1. Reservoir
2. Flowmeter
3. Biofilter
4. N₂ tank
5. Mixing tank
6. VOC generator
7. Water tank

Table 1. Operating GC condition

Items	Condition
GC Model	Hewlett 5890
Detector	FID
Column packing material	Porapak Q
Column size	1/8 inch, sus tube 6ft
Injection temperature	180
Oven temperature	190
Detector temperature	200
Carrier gas flow-rate	N ₂ 40 ml/min
H ₂ flow-rate	30 ml/min
Air flow-rate	300 ml/min
Amount of sample gas	200, 400

농도를 맞췄다. 온도에 따른 농도의 편차를 줄이기 위해 VOC generator에 열선을 감아 온도를 일정범위에서 유지시켰다. 그리고 컬럼 또한 동일한 방법으로 하여 미생물의 성장에 적합한 30 °C 내외로 유지했다. 또한 습도유지를 위하여 물을 12시간마다 공급하였다.

2-3-2. 분석조건

Gas-tight syringe(Hamilton)를 이용하여 시료를 채취하여 불꽃 이온화 검출기(FID : Flame Ionization Detector)가 장착된 gas chromatography (GC, Hewlett 5890)을 사용하여 분석하였다(Table 1).

3. 결과 및 고찰

3-1. 온도 의존성에 따른 변화

온도는 미생물들의 거동을 결정짓는 중요한 인자로서 일반적인 중온성 호기성 미생물이 살기에 적합한 온도는 30 °C와 35 °C 사이로 알려져 있다[7, 10]. 본 실험에서는 6 cm bed와 가스흐름량 40 ml/min에서 온도(18-40 °C)에 따른 제거효율과 제거속도를 알아보았다. 이때 도입

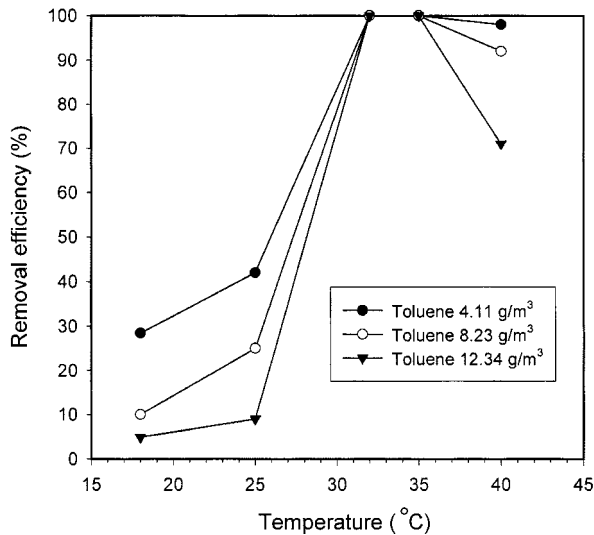


Fig. 2. Effect of temperature on removal efficiency.

되는 toluene의 농도는 4.11, 8.23 그리고 12.34 g/m³로 고정하였다. 제거효율은 toluene의 도입농도와 배출농도의 차로써, 도입되는 toluene 농도의 백분율로 나타내어진다. 제거속도는 도입량과 제거효율에 따라 결정되어지는 것으로 biofilter를 설계하는데 있어서 매우 중요한 인자이며, 다음과 같은 식으로 나타내어진다.

$$ER = \frac{Q_g(C_{g,in} - C_{g,out})}{V} = \frac{Q_g C_{g,in} X}{V} \quad (1)$$

여기에서 ER은 제거속도, Q_g 는 가스흐름량, $C_{g,in}$ 은 toluene의 도입농도, $C_{g,out}$ 은 toluene의 배출농도, V는 bed의 체적 그리고 X는 제거효율을 각각 나타낸다. 제거효율과 제거속도에 대한 온도의 영향을 Fig. 2와 3에 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 제거효율은 18-32 °C 범위에서 증가하였으며, 40 °C에서는 다소 감소하였다. 특히, 온도범위 32-35 °C에서는 도입되는 toluene 농도와는 상관없이 95% 이상의 제거효율을 나타냈다. 이러한 사실로 미루어 최적의 온도 범위는 32-35 °C라 사료된다. 이와 비슷하게 제거속도 또한 온도에 따라 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 3). 그러나 Fig. 2와는 다르게 온도범위 32-

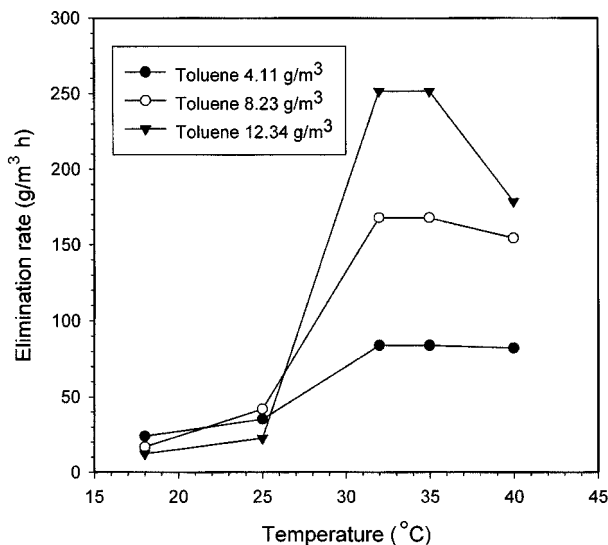


Fig. 3. Effect of temperature on elimination rate.

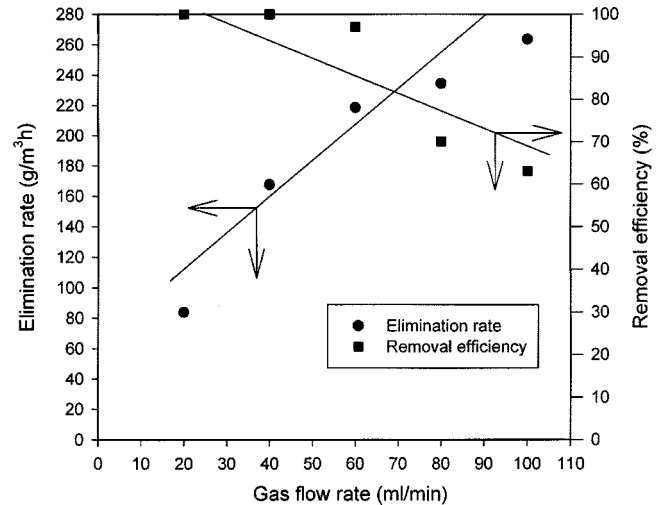


Fig. 4. Effect of gas flow rate on removal efficiency and elimination rate.

35 °C에서 도입되는 toluene 농도가 12.34 g/m³일 때 최고의 제거속도를 나타내었다. 이는 동일한 제거효율에도 불구하고 4.11과 8.23 g/m³에서 보다 12.34 g/m³에서 처리되는 toluene의 양이 많음을 의미한다.

3-2. 가스흐름량에 의한 영향

가스흐름량에 의한 영향은 두 상간의 (기-액) 물질전달 속도뿐 아니라 시간당 처리해야 하는 bed 내의 오염가스의 양 즉 미생물이 처리해야 하는 탄소원의 양을 결정해 주기 때문에 설계인자 상 어느 정도의 flow 가 최적인가에 대해서는 오래 전부터 연구되어왔다[9, 11]. 본 연구에서는 toluene의 처리에 대한 체류시간의 영향을 고찰하고자 가스흐름량 (20-100 ml/min)을 달리하였으며, 도입되는 toluene의 농도와 bed length는 각각 8.23 g/m³과 6 cm로 고정하였다. Fig. 4에 서로 다른 가스흐름량에 대한 제거효율과 제거속도를 나타내었으며, 각각의 가스흐름량에 대한 체류시간을 Fig. 5에 나타내었다. 가스흐름량의 증가는 toluene이 biofilter에 머무를 수 있는 체류시간의 감소를 유발하였고(Fig. 5), 결과적으로 제거효율이 감소한 것으로 사료된다. 이와는 반대로 제거속도의 경우에는 가스흐름량이 증가할수록 biofilter 내부로 전달되는 toluene의 양이 증가하기 때문에 처리되는 toluene 또한 증가한 것으로 생각된다.

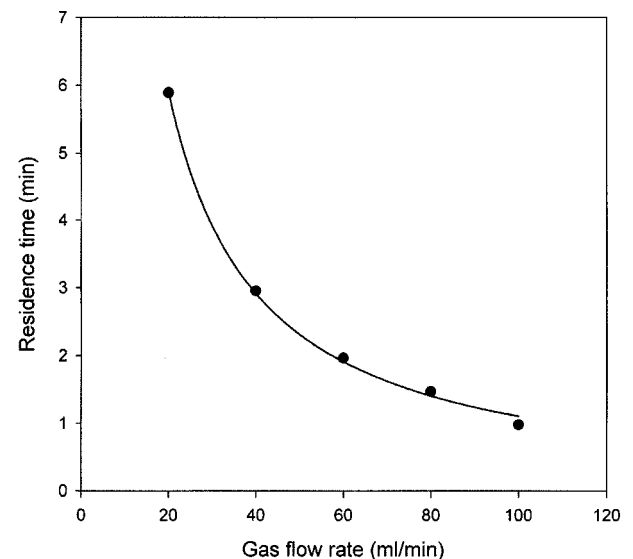


Fig. 5. Residence time with various gas flow rate.

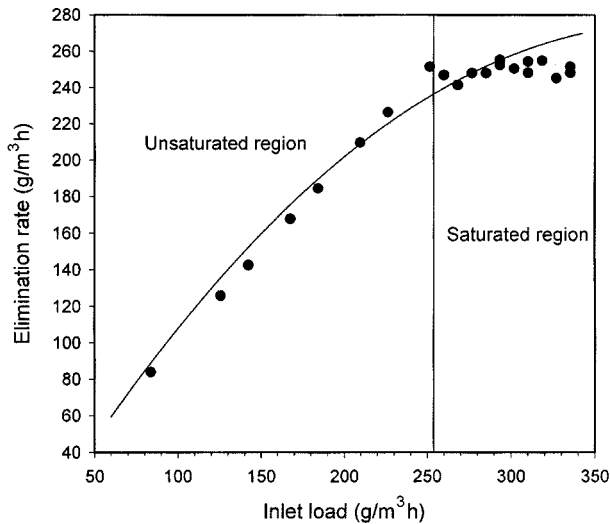


Fig. 6. Effect of inlet load on elimination rate.

즉, 도입가스의 양이 많아지면 반응속도는 느려지고 처리되는 toluene의 양은 많아지지만 효율은 급격하게 감소하는 경향을 알 수 있다. 본 실험에서는 제거효율과 제거속도의 상관관계를 고려하여 최적의 가스흐름량을 65 ml/min이라 판단하였으며, 이때의 체류시간은 1.82 min였다.

3-3. 도입유량에 따른 제거속도에 의한 반응속도 고찰

Fig. 6에서는 각각의 loading 양에 대한 toluene의 제거속도를 나타내었다. 이 결과는 6 cm bed 상의 toluene gas에 대한 결과로서 이전에 발표된 다른 논문과 비교하여 70% 가량의 향상을 보였으며[1, 3], 251 g/(m³·h)의 inlet load 이상에서 도입유량의 fluctuation에도 거의 일정한 제거속도를 나타내는 것을 고찰할 수 있다. 이것은 도입농도의 편차에 의한 제거속도의 안정화를 나타내며 불포화영역을 지나 biofilm이 완전히 활성화된 상태인 포화영역으로의 전이를 의미한다[1, 3]. 그림에서 알 수 있듯이 251 g/(m³·h)를 기준으로 포화영역(saturated region)과 불포화영역(unsaturated region)의 두 부분으로 나눌 수 있다. 불포화영역[inlet load < 251 g/(m³·h)]은 loading 양에 따라 제거속도가 계속하여 증가하는 영역으로 biofilm이 완전히 활성화되지 않은 영역이다. 포화영역은 biofilm 자체가 완전히 활성화된 영역으로 biofilter와 toluene의 반응이 지배적이며, 이 영역에서는 제거속도가 loading 양에 관계없이 일정함을 알 수 있다.

3-4. 적정수분지역에 따른 시스템 고찰

Filter 내의 적정수분을 유지하는 것은 biofilter를 운전하는 공정에 있어서 매우 중요한 조건이며, 일반적으로 수분량은 중량별로 40-60% 범위가 최적값으로 알려져 있다[8]. 본 실험에서는 처리후의 중량과 초기의 중량을 비교하여[12] bed의 각 부분별로 수분량을 고찰하였다(Fig. 7). 이 실험은 bed length에 따른 실험과 연관되며, bed length에 따른 반응속도의 변화를 설명하는데 중요한 자료가 된다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 적정수분지역(40-60%)이 bed length 6 cm와 9 cm에서는 동일하였으며, 12 cm와 15 cm 사이에서의 변화는 미미하였다. 이러한 결과는 bed length에 따른 반응속도를 설명하는 근거가 된다.

3-5. Bed length에 따른 영향

Fig. 8은 각 bed length에 따른 반응속도를 나타내 주고 있다. 본 실험에서는 전체 반응기 길이의 20 cm의 공간에 *pseudomonas putida* DK-1을 배양시킨 wood chip을 packing 시킨 것으로서 낮은 bed length에서

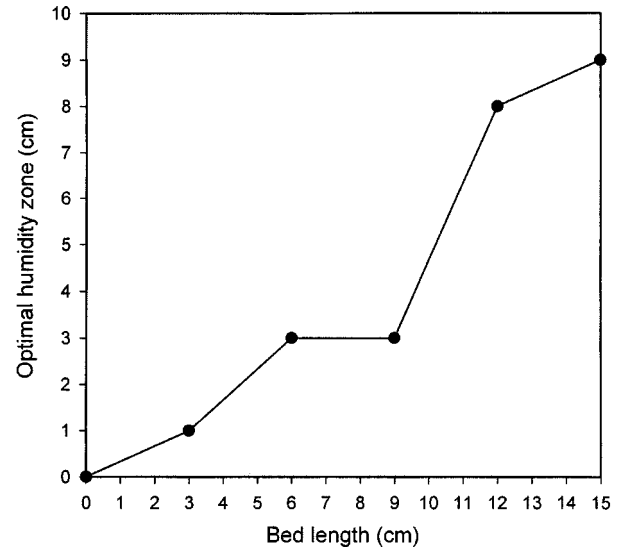


Fig. 7. Optimal humidity zone with various bed length.

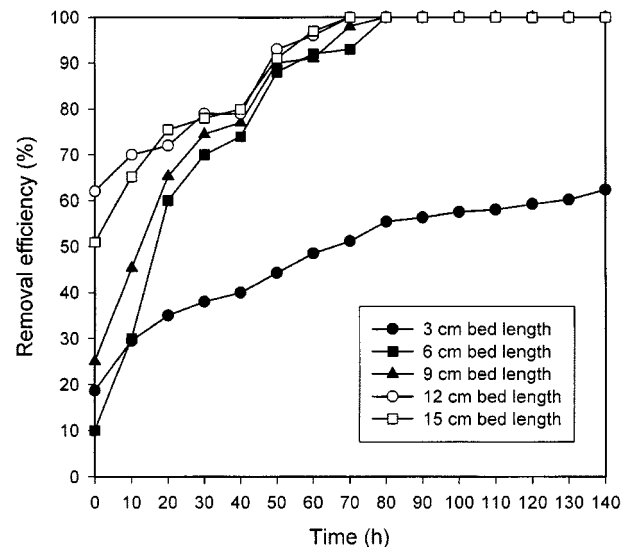


Fig. 8. Effect of bed length on removal efficiency.

보다 높은 bed length에서의 반응속도가 증가하였으며, cell의 CFU (Colony Forming Unit)도 증가하였다. 특히 6 cm와 12 cm에서 반응속도와 CFU가 급격하게 증가하였고 3 cm bed에서는 다른 측정치에 비하여 현저하게 떨어진 것으로 나타났다. 이는 호기성 미생물의 증식에 필요한 최적 수분함량을 만족하는 지역(적정수분 지역)이 너무 좁아 미생물이 충분히 증식할 수 없었기 때문이며, 또한 3 cm bed의 경우 체류시간(1.47 min)이 다른 bed length보다 짧기 때문에 biofilter와 toluene이 충분히 접촉할 수 있는 시간을 제공하지 못하였을 것으로 판단된다.

3-6. 증식 셀의 CFU(Colony Forming Unit)에 관한 고찰

Fig. 10에서와 같이, 본 실험에서의 전체적인 경향은 bed length와 도입농도가 증가함에 따라 cell의 CFU(Colony Forming Unit)는 증가하는 것으로 나타났다. 특히, bed length 3 cm에서의 CFU의 변화는 미미한 반면 6 cm와 12 cm에서는 급격한 CFU의 증가를 볼 수 있었다. 이는 앞서 설명한 bed length에 따른 영향과도 일치하는 결과로, 3 cm bed의 경우 biofilter에서의 체류시간이 짧고 적정 수분지역이 좁기 때문에 cell이 성장하는데 필요한 영양분이 충분히 공급되지 않아서 낮은 CFU 수치를 나타낸 것으로 사료된다.

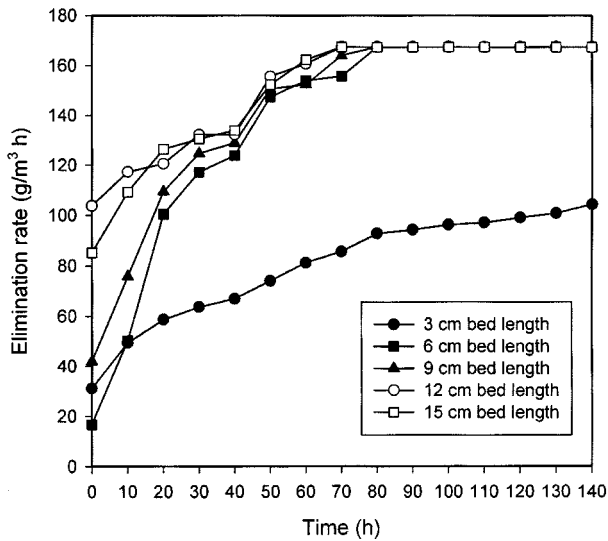


Fig. 9. Effect of bed length on elimination rate.

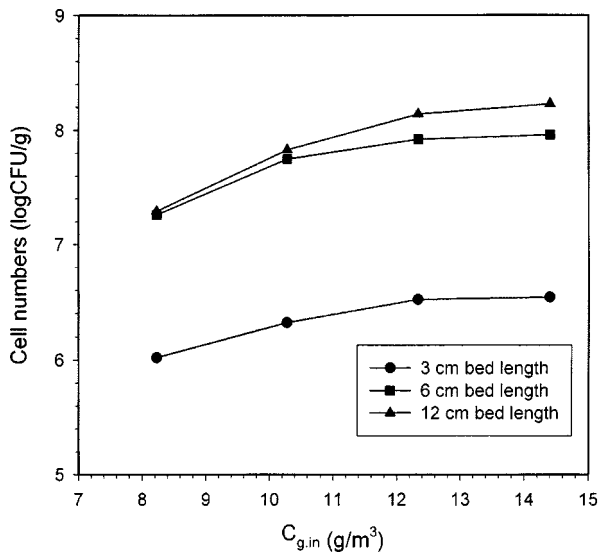


Fig. 10. Cell numbers with various bed length.

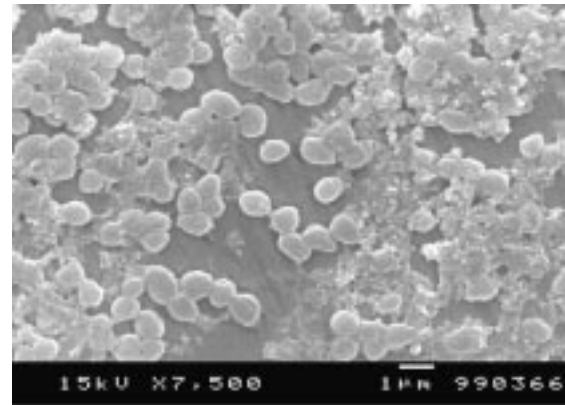
3-7. 셀의 서식양상(Cell Morphology)

Fig. 11은 *Pseudomonas putida* DK-1의 접종직후의 서식 양상과 140 시간 처리후의 상태를 나타낸 것이다. Toluene을 처리하기 전의 미생물의 형태는 불균일하게 기공이 있는 상태여서 colonization이 충분히 쉽게 일어날 수 있는 형태지만, 140 시간이 경과한 후 같은 배율로 촬영한 결과 높은 미생물의 밀도가 가지적으로도 나타나며, 상대적으로 기공이 작아짐을 알 수 있다. 그러므로 농도가 상승함에 따라서 cell의 밀도는 급격히 상승하고 기공이 작아져서 증식활동에 필요한 carbon source와 적당한 수분의 균일한 공급이 어렵게 되며, 결국은 균일한 biofilm 형성도 어렵게 되어, 효율이 저하된다는 사실을 고찰할 수 있다.

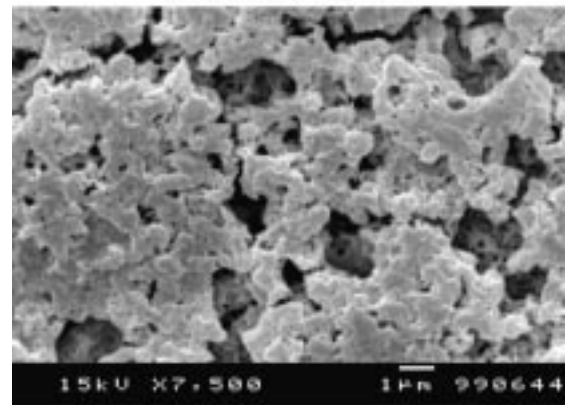
4. 결 론

본 실험은 lab-scale biofilter에서 여러 가지 공정 변수에 따라 실험이 진행되었으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

온도에 있어서는 32-35 °C에서 최적의 효율과 제거속도를 나타냈으며, 전체적으로 최적온도를 기준으로 18-32 °C 범위에서는 온도가 상승함



After 0.1% inoculation



(6 cm) Toluene 10.28 g/m³

Fig. 11. Morphology of *Pseudomonas putida* DK-1.

에 따라 반응속도도 증가하였지만, 35-40 °C 범위에서는 온도가 상승함에 따라, 반응속도가 감소하는 현상을 나타냈다. 특히할 만한 점은 저온보다는 고온에서 효율이 뛰어났으며, 온도에 따른 효율의 차이는 농도가 상승함에 따라 그 차이가 더욱 심화됨을 알 수 있었다. 가스흐름량(체류시간)에 관해서는 도입가스의 양이 많아지면, 반응속도는 느려지지만 시간당 처리되는 오염가스의 양(제거속도)은 많아졌으며, 제거효율과 제거속도는 서로 상반된 경향을 나타냈다. 도입유량에 관한 실험에서는 251 g/(m³ · h)의 inlet load를 기점으로 하여 biofilm 전체가 활성화를 나타내는 포화영역을 나타내었으며, 제거속도 255.29 g/(m³ · h)라는 우수한 수치를 나타내었다. 또한, bed length에 의한 영향에서는 길이에 따른 반응속도를 고찰한 것으로, 3 cm bed를 제외한 모든 bed length에서 높은 효율을 나타내었으며, 이는 최적 수분지역의 확대현상으로 이해된다. 초기 미생물과 처리후의 서식양상을 비교하면, 처리후의 미생물 밀도가 증가하여 기공이 작아지므로 탄소원의 공급이 제한되어 제거효율이 저하된다는 것을 알 수 있었다.

감 사

본 실험은 연세대학교 Bioproduct Research Center의 도움으로 수행되었으며 이에 감사드립니다(Project No. 1994S0002).

참고문헌

- Ottengraf, S. P. P. and Van Den Oever, A. H. C.: *Biotechnol. Bioeng.*, **25**, 3089(1983).

2. Kim, D. J., Seon, Y. H. and Hwang, K. Y.: *J. Korean. Int. Chem. Eng.*, **32**, 541(1994).
3. Leson, G. and Winer, A. M.: "Air and Waste Management Association," **41**, 1045(1991).
4. Joseph, S. D., Marc, A. D. and Todd, S. W.: "Biofiltration for Air Pollution Control," Lewis publishers(1999).
5. Edward, M. T. and Joseph, D.: "Water Environment Research Foundation," PROJECT 92-VOC-1(1992).
6. Zilli, M., Converti, A., Lodi, A., Del Borghi, M. and Ferraiolo, G.: *Biotechnol. Bioeng.*, **41**, 693(1993).
7. Chungsyng, L., Min-Ray, L. and Chenghaw, C.: *J. Environ. Eng.*, **125**, 775(1999).
8. van Lith, C., Leson, G. and Michelsen, R.: "Air & Waste Management Association," **47**, 37(1997).
9. Kiared, K., Fundenberger, B., Brzezinski, R., Viel, G. and Heitz, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4719(1997).
10. Chung, Y. C., Huang, C. P. and Li, C. F.: *J. Environ. Sci. Health*, **32**, 1435(1997).
11. Zhao, W. and Rachard, A.: "Air & Waste Management," 96-WP87A.05.
12. Elena, A. and Richard, A.: "Air & Waste Management," 96-WP87A.03.
13. Bibeau, L., Kiared, K., Leroux, A., Brzezinski, R., Viel, G. and Heitz, M.: *Can. J. Chem. Eng.*, **75**, 921(1997).