

VOCs의 생물학적 처리를 위한
고효율 모듈라 바이오 필터 기술개발

Development of Modular Biofilter for VOC Treatment

충남대학교

과학기술부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 "VOCs의 생물학적 처리를 위한 고효율 모듈러 바이오필터 기술개발에 관한 연구" 과제의 보고서로 제출합니다.

2002. 1.

주관연구기관명	: 충남대학교
주관연구책임자	: 김 인 호
연 구 원	: 최 호 석
연 구 원	: 이 현 재
연구보조원	: 윤 명 수
연구보조원	: 유 지 선
연구보조원	: 노 창 현
연구보조원	: 김 재 우
연구보조원	: 홍 성 도
연구보조원	: 명 성 운
연구보조원	: 한 희 동
연구보조원	: 장 영 미
연구보조원	: 김 희 정
연구보조원	: 박 현 규

요 약 문

I. 제 목

VOCs의 생물학적 처리를 위한 고효율 모듈러 바이오필터 기술개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

VOCs(Volatile Organic Compounds)는 대기 중에 존재하면서 인간의 주변환경 및 건강에 해를 주거나 대기 중에 광화학반응에 참여하여 오존생성의 원인물질로 작용하게 된다. 최근 VOCs의 국내 배출량이 약 667천톤(97년)에 달하고 있고 이에 따른 민원도 98년도에는 3,113건으로 급증하고 있어 새로운 국내실정에 맞는 대응기술의 개발을 요구하게 되었다. 한편 1995년에 대기환경보전법에서 규제근거를 마련한 이후, VOCs 배출 규제강화로 이 분야의 국내 수요가 증가함에 비하여 국내사업화기술이 외국기술도입에 의존하는 등 국내의 기술적 기반이 취약하다.

VOCs의 처리기술 중 환경친화적 처리방법인 생물학적 처리기술에 대한 기술확보와 함께 외국 선진기술과의 경쟁력확보를 위해서는 국내 실정에 맞는 차별화된 생물학적 처리기술인 Biofilter의 개발이 시급하다. 또한 생물학적처리기술의 단점인 설치공간의 문제를 개선하고 동력비 절감형의 새로운 기술 개발이 절실히 요구되고 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

바이오필터를 이용하여 VOCs를 제거함에 있어 중요시되는 변수는 크게 담체와 미생물의 오염물제거능력 그리고 공정조건 등이 있다. 기존 공정에 쓰이는 바이오필터용 담체로는 bark나 peat, 조개 껍데기 등을 사용하고 있으며 peat등은 전량 수입에 의존하고 있다. 이에 토착화된 경제적인 filter media의 대체품이 요구되며, 공장배출 VOCs의 특성에 따른 체계적인 미생물 담체 및 공정 개발 연구가 필수적이다. 따라서 본 연구는 바이오필터 미디어의 대상소재를 탐색하고 유·무기 복합 바이오필터 미디어합성방법을 확립하며, VOCs 제거용 미생물 배양연구를 수행함에 그 목적이 있다. 그리고 이에 따른 바이오필터 운전조건에 영향을 미치는 인자를 파악하여 최적 운전조건을 도출하고자 하였다. 또 기본 담체와 유무기 복합담체에배양 미생물을 접종한 후 자체적으로 개발한 바이오필터 시스템에 적용하여 장치운전에 필요한 연구를 수행하였다. 이 연구결과를 이용하여 참여 기업이 DPI사에 상업용 Biofilter를 사용하여 실증 test를 진행중이다.

IV. 연구개발과 결과

본 연구는 크게 바이오필터 담체와 미생물 그리고 시스템으로 세분화하여 연구하였다. 담체로 쓰이는 compost는 영양분, 함수력, 흡착능등이 높으며 가격이 저렴하다. 그러나 기계적물

성 및 압력손실이 크게 발생하는 것으로 나타났다. 그리고 perlite와 무기담체 등은 압력손실이 낮고 기계적특성이 좋은 것에 비하여 영양분이나 함수력등이 낮은 것으로 조사되었다. 따라서 유기물과 무기물의 좋은점을 혼합하여 담체를 개발한 결과 유무기 복합담체를 개발하였고 스케일업 기술을 개발하여 2 ton/batch 규모로 생산량을 확대하였다. 그리고 그에 따른 제조 방법을 확립하여 '유·무기 복합 담체 제조기술'에 대한 국산 신기술을 인정 받았다. 한편 분해를 위한 미생물을 대량 배양하기 위하여 *Pseudomonas* 미생물을 고농도로 배양하는법을 연구하였다. 파일럿 바이오필터를 운전하여 톨루엔의 제거율 평균 80% 이상, 제거량 약 30g/m³hr을 달성하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

참여기업인 (주)엔바이온이 취득한 '악취 및 VOCs(휘발성 유기물질) 처리를 위한 유·무기 복합 담체 제조기술'에 대한 KT마크 획득한 결과를 토대로 미디어 대량생산 기술을 확보하고 DPI에 설치한 상용 Biofilter를 이용하여 실증 실험을 수행한 후, Biofilter 시설 설치를 확대할 예정이다.

SUMMARY

Biofilter is a relatively new pollution control technology. Its operation principle lies on the removal and the oxidation of compounds from contaminated air using microorganisms. The microorganisms are immobilized on organic/inorganic packing materials and degrade biodegradable volatile organic compounds. This technology is a highly efficient and low-cost alternative to other, more conventional, air pollution control technologies such as thermal oxidation, catalytic incineration, refrigerated condensation, carbon adsorption by chemicals and water scrubbers. However, The biofilter usually operates at low emission concentration and is very complex process. It involves mass transfer and reaction, and is also affected by the characteristics of the flow of the airstream through the reactor. As a result, we have investigated optimum operating conditions of biofilter such as proper moisture content, temperature, pH, etc.

We tried to improve the performance of a biofilter in the field of filter media, microorganism and operating system. First, we developed organic/ inorganic composite media which have good mechanical and biological properties. This technique was confirmed by 'KT' certificate. Second, we developed a high cell density culture technique to obtain seed microorganism for biofilter bed. Third, we conducted the removal of toluene through a pilot-scale biofilter which was packed with newly developed filter media. In the experiment, the maximum elimination capacity was found to be $30\text{g}/\text{m}^3\text{hr}$.

Based on the above endeavors, participating company-Enbion Inc. has been operating a commercial scale biofilter since May 2001. This biofilter is a milestone biofilter as a first VOC removal plant of ink industry in Korea.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction 7

Chapter 2. Domestic and international status of this technology 10

Chapter 3. Research results and discussions 12

Chapter 4. Achievement of the research goal and contributions 162

Chapter 5. Application of R&D results 166

Chapter 6. References 167

목 차

제 1 장 서론	7
제 2 장 국내외 기술개발 현황	10
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	12
제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외기여도	162
제 5 장 연구개발결과의 활용	166
제 6 장 참고문헌	167

제 1 장 서 론

휘발성 유기 화합물은 비점이 100℃ 이하이고, 25℃에서 증기압이 1mmHg보다 큰 물질을 말하는 것으로서 메탄과 같은 알칸가스, 메탄올과 같은 알콜류, 벤젠 및 톨루엔과 같은 저분자 탄화수소, 클로르벤젠과 같은 할로겐 방향족 화합물, 트리클로르에탄(TCA) 및 트리클로르에탄(TCE)과 같은 할로겐족 용매등을 포함한다. 휘발성 유기 화합물은 대기중에서 이동성이 강하고 냄새를 유발할 뿐만 아니라, 마취성이 강한 오염물질로 알려져 있다. 또한 잠재적인 독성 및 발암성을 가지고 있을 뿐만 아니라 산화질소 및 다른 화학물질과 광화학적으로 반응하여 오존을 형성하기 때문에 이들에 의한 환경오염은 특별한 관심을 집중시키고있다.

휘발성 유기 화합물은 화학, 제약, 기계, 전자공업에서 제품의 생산 및 세정등의 공정에서 광범위하게 이용되고 있으며, 대표적인 배출공정으로는 인쇄, magnetic tape 제조, film coating 등을 들 수 있다. 이러한 유기 용매들은 대부분 휘발성을 강하게 지니고 있어 증기 형태로 배출되어 대기오염은 물론이고 작업자의 건강에도 큰 영향을 미친다. 그래서 여러가지 휘발성 유기 화합물들이 새로운 환경 규제 대상에 포함되고 지금까지 규제가 되어왔던 물질들은 그 규제가 더욱 강화될 전망이다. 최근 정부에서는 1997년 6월 인천시화지역의 악취오염사건을 계기로 대기오염물질 배출시설 477개소와 생활악취규제시설 171개소를 지정하여 지도단속의 강화와 함께 적정시설, 공정개선 및 방지시설의 설치를 유도하고있다. 휘발성유기화합물 배출시설의 종류, 규모 및 억제방지시설 기준등에 관한 규정을 99.3.31.고시[10개 주요업종 선정]하였다. 따라서 보다 효과적이고 경제적인 휘발성 유기 화합물의 처리기술 개발이 시급한 상태이다. 기술개발의 필요성을 열거하면 다음과 같다:

- 대기오염의 주원인이 되는 VOCs의 제거는 국민의 건강 및 쾌적한 생활영위를 위해 필수적 임.
- VOCs 배출의 규제강화로 이 분야의 국내 수요가 증가함에 비하여 국내사업화기술이 외국 기술도입에 의존하는 등 국내의 기술적 기반이 미흡함.

세계 휘발성유기화합물 처리시장 : 2조원[2000년]

국내 휘발성유기화합물 처리시장 : 1500억원[2000년]

- 처리기술중 환경친화적 처리방법인 생물학적 처리기술에 대한 기술 확보와 함께 외국 선진기술과의 경쟁력확보를 위해서는 국내 실정에 맞는 차별화된 생물학적 처리기술 개발이

시급함.

- 악취 및 VOCs의 배출원이 부지비용이 비싼 공단지역과 도시주변에 위치하고 있어 생물학적처리기술의 단점인 설치공간의 문제를 개선하고 동력비 절감형의 새로운 기술 개발이 요구됨.

대부분의 휘발성 유기 화합물 발생원인 폐용제류는 소각과 같은 열에 의한 처리 및 화학적 산화 그리고 매립 등에 의하여 처리되고 있다. 소각 처리시 발생하는 배가스 내의 휘발성 유기 화합물의 경우에는 흡착 및 산화에 의해 처리하고, 수중에 존재하는 휘발성 유기 화합물의 경우에는 흡착, 탈기(air-stripping), 역삼투 등에 의해 처리하고 있는 실정이다. 그러나 이들 방법은 처리 비용이 고가이며, 특히 저농도의 휘발성 유기 화합물을 함유하고 처리 규모가 클 경우에는 경제적으로 더욱 불리하다. 이에 비하여 휘발성 유기 화합물의 생물학적 처리법은 처리 비용면에서 매우 유리하고 처리 규모가 커짐에 따라 열 및 화학적 산화 공정에 비해 운전 비용이 적게 드는 장점이 있고, 시설비에 있어서도 매우 경제적일 뿐 아니라, 유지 관리비도 유리하여 현재 선진 외국의 경우 이 공정에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 휘발성 유기 화합물의 생물학적 제거는 반응기에 반응기에 충전된 지지체에 미생물을 부착시켜 처리하는 고정상 생물여과공법(Biofiltration)이 주로 이용되고 있다. 국내에서 Biofilter를 개발하여야 할 필요성을 열거하면 다음과 같다:

- 대표적인 biofilter용 담체로 bark나 peat, 조개 껍데기 등을 사용하고 있지만, 공장배출 VOCs의 특성에 따른 체계적인 미생물 담체 및 공정 개발 연구가 필수적임
- Peat등은 전량 수입에 의존하고 있어, 토착화된 경제적인 filter media의 대체품이 필요함
- Biofilter를 이용한 폐가스의 제거기술은 미량함유된 폐가스의 제거 시 기존의 공기정화 기술 중 가장 경제적임(높은 제거 효율과 낮은 유지관리비)
- 고효율 filter media의 개발을 통한 기존 공정의 개선이 필요함.
- 정밀 공정 모사로부터 최적 조업조건을 밝혀 지속적인 공정의 효율 증대가 필요함.
- Biofilter 내부에서 미생물과 담체(filter media) 간의 상호 작용을 이해하고 복잡한 생물학적 제거 반응기구를 규명하는 것이 필요.

이상의 biofilter 개발의 필요성에 따라 본 기술개발과제에서는 다음의 목표를 수립하여 연구와 기술개발을 수행하였다. 생물학적 처리방법은 자연에서 서식하는 미생물을 이용하여 유해한 폐가스를 무해한 성분으로 분해한다는 점과 다른 시스템에 비해 처리비용이 적게 든다

는 점에서 환경친화적이고 에너지 절약형 처리방법으로 우리 국내실정에 가장 적합한 시스템 이라 점에서 그 활용에 매우 높아질 것으로 보인다. 따라서 현재 바이오필터의 단점으로 지적 되고 있는 발생농도, 유입가스온도, 처리과정에서 발생하는 수분, 영양분 및 pH변동에 따른 영향을 최소화하고, 국내 여건으로 볼 때 장치를 보다 소형화하거나 설치면적을 줄이는 방면 으로의 기술개발이 요구된다. 이러한 목적을 달성하기 위해서는 분해미생물의 탐색 및 배양 최적화, 외부환경변화를 완충해줄 수 있는 새로운 필터메디아의 개발, 그리고 압력손실이 적 게 소모되고 단위면적 당 처리 가스 량을 극대화할 수 있는 새로운 개념의 system 개발이 필 요하다. 이에 따라 기술개발을 크게 미생물개발 및 배양 최적화, 새로운 필터메디아 개발과 VOCs 제거시스템 개발분야로 세분화하여 는 경쟁력 있는 기술을 개발하고자 하였다.

제 2 장 국내외 기술 개발 현황

미생물을 이용하여 폐가스를 처리하는 연구는 1950년대에 구미에서 시작되었다. 피트와 흙을 쌓고 이곳에 가스를 통과시켜 처리하는 biofilter가 1957년에 가동된 이래 1960년대에 기술개발은 크게 진전되지 못 하였다. 그러나 1970년대에 들어 공기오염에 대한 규제가 강화되자 독일이나 화란을 중심으로 biofilter에 대한 연구가 다시 활발하여 지고 공기분배에 연구의 초점을 맞추어 새로운 filter media 개발이 진행되었다. 이때 사 용된 재질은 bark, polystyrene, wood chip등이다.

1980년대 이후 biofiltration은 유럽에 확산되었고 미국에 서서히 도입되었다. 이때 컴퓨터로 제어되는 밀폐형 biofilter 가 개발되었다. Media에서 진전이 있어 무기재질(활성탄, 세라믹, carbon coated polystyrene)의 biofilter media가 개발되었다.biofilter 기술은 계속 발전하고 있으며 시장규모가 커감에 따라 개발회사의 수효가 증가하고 있는 형편이다. 기술개발의 방향은 다음과 같다:

- 새로운 biofilter design (Roto-Biofilter와 같은 회전식 설계)
- 미생물에 의한 VOCs의 분해경로 연구
- 혼합 VOCs 의 처리
- 초기 운전 시작 시의 biofilter의 거동
- VOCs 이외의 미생물 영양분 공급 방법
- Biofilter 내의 미생물 필름의 조절
- Biofilter 공정의 모델링

한편 국내의 연구현황을 보면 구미와 비교하여 약 20년의 지연이 있었다. 1990년대 들어 악취를 제거하기 위해 국공립 연구소를 중심으로 연구가 시작 되었다. 요업기술원, 국립환경연구원, 한국건설기술연구원에서 폐수처리장에서 배출되는 악취가스를 제거하기 위해 biofilter 연구가 수행되었다.여러가지 media에 대한 기초연구가 수행되었고 연구된 media로 다공성돌, 부식토, 구조토, 갈탄, 소나무 껍질 등의 유기, 무기 재료들이 사용되었다.1990년대 후반에 들어 휘발 유기성분 VOCs에 대한 규제가 예고되어 BTEX(Benzene, Toluene, Etylbenzne, Xylene)를 *Pseudomonas* 균에 의하여 분해하는 biofilter의 연구가 활발해지고 있다. 근래 연구 발표된 BTEX 처리 biofilter의 연구동향은 Table 2-1과 같이 정리 할 수 있다.

Table 2-1. Recent researches on the biofilter for BTEX removal in Korea.

Research group	Contaminants	Work	References [1-6]
Chungnam Univ	Toluene	Peat, Bark Synthetic media Biofilter	Hong et al(2000)
Taegu Univ	BTEX	Biofilter Modelling	Lim (1999)
Kyunghee Univ	BTEX	Biofiltration	Yoon and Park (2000)
Myungji Univ	BTEX	Pseudomonas Growth Study	Lee et al (1998)
Pusan Univ	TCE	B. cerpacia Growth Study	Ye et al (2000)
	Phenol	Pseudomonas Growth Study	Park and Kim (1995)

이상의 표에서 볼수 있듯이 biofilter의 연구는 미생물 증식연구, biofilter탑의 처리 반응에 대해 1990년대 후반에 여러 대학에서 연구되었다. biofilter를 공급하는 회사는 중소기업 또는 벤처업체로 숫자가 늘어 가고 있다. 대학의 연구팀은 대개 회사와 연관되어 연구를 수행하고 있다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 미생물 배양기술 및 바이오필터 미디어 생산기술 확보

1. *Pseudomonas putida*의 고농도 배양을 위한 발효 기초 연구

가. 개요

미생물을 이용하여 VOC를 제거하는 생물학적 방법은 주로 유럽을 중심으로 하여 지난 몇 년 동안 많은 기초조사와 함께 폐수처리장, 음식료품공장 등에 사용되던 기존의 응용범위를 넘어서서 화학공장폐가스 처리에 이용되기까지 지속적인 발전을 하여 왔으며 최근에 들어서 미국도 이 방법의 중요성을 인식하고 이에 대한 연구를 활발히 진행중이다. 투자비가 낮으며, 가동비가 저렴하고 VOC가스처리 후 폐수, 폐기물 등 후속 처리문제가 거의 발생하지 않는 장점들 때문에 생물학적 VOC 처리 방법은 더욱 각광을 받고 있다. 다른 생물학적 방법들과 마찬가지로 Biofilter에서는 VOC 가스가 생물학적으로 활성화된 Filter를 통과할 때 Filter에 VOC성분이 흡착 또는 흡수된 후 그곳에 서식하고 있는 미생물에 의하여 분해 처리된다. 확산된 오염물질이 생물막 내의 호기성 생물분해로 인하여 산화하면서, 이산화탄소와 물 그리고 biomass를 생성하게 된다. 따라서, 실질적으로 생물학적 방법을 적용하기 위해서는 보다 많은 미생물 균체를 확보하는 것은 매우 중요하다.

*Pseudomonas putida*는 휘발성 유기 화합물의 제거를 위한 바이오 필터에 쓰이는 대표적인 미생물이다. 미생물을 산업적으로 이용하기 위해서 보다 많은 균체량을 얻어야 하므로 플라스크를 이용한 소규모 배양보다는 발효조를 이용한 배양을 통해 많은 양의 세포를 한번에 얻는 것이 중요하다. 또한, 회분식 발효보다는 단속적으로 세포 성장에 필요한 기질을 공급함으로써 기질 저해 또는 이화생성물 억제를 극복하도록 하는 유가식 배양이 더욱 효율적이다. 유가식 배양에서는 미생물이 필요한 영양분을 적절히 공급하는 것이 매우 중요하다. *Pseudomonas putida*의 경우 알칸류, 카르복시산, 지방족 화합물과 같은 유기 화합물을 탄소원으로 사용할 수 있다. 그러나, 값이 싼 포도당을 기질로 이용하여 배양을 하게 된다면 더욱 경제적이다. 본 연구에서 탄소원으로 포도당을 사용하여 *Pseudomonas putida*를 배양하면서 기질 공급에 따른 미생물 성장을 살펴보고 보다 효율적인 공급 조건을 찾고자 하였다.

나. 실험 재료 및 방법

(1) 균주 및 배지 조성

실험에 사용된 균주는 *Pseudomonas putida* (KCCM 11348, ATCC 12633)으로, 4℃, 고체 한천 배지에서 보관하였으며, 조성은 Table 1과 같다. 계대 배양은 한달 간격으로 수행하였다.

종균 및 발효조 배양은 포도당의 농도를 변화시킨 합성 배지(Table 2)에서 이루어졌다. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$ 와 $CaCl_2$ 는 침전 생성을 방지하기 위해, 각각 멸균하여 실험 직전에 넣어주었다. 포도당은 가열로 인한 갈변화를 막기 위해 따로 멸균하였다.

(2) 분석 방법

(가) 균체 농도의 분석

균체 농도는 분광광도계(CE1020, CECIL)를 사용하여 600 nm에서 측정된 O.D.(optical density)로 분석하였다.

(나) 포도당 농도의 분석

Glucose Trinder(Sigma, U.S.A.)발색시약을 사용하여 포도당 농도를 분석하였다. 이 방법은 포도당 산화효소와 과산화수소의 발생기 산소에 의한 발색법으로 10 g/l 농도까지 선형적이다. 발색시약 1 ml에 5 μ l의 시료를 넣은 후, 37℃의 항온조에서 15분간 발색시켰다. 발색된 시료에 증류수 3 ml를 넣어 희석한 후, 분광광도계를 사용하여 505 nm에서 흡광도를 측정하여 검정곡선에 의해 정량분석 하였다.

Table 3-1-1. The composition of complex medium.

Component	Concentration(per 1 l)
Nutrient broth	8 g
Agar	15 g

* Autoclave at 121℃(15 lb/in²) for 15 min

Table 3-1-2. The composition of synthetic medium.

Component	Concentration(per 1 ℓ)
Glucose	x* g
Yeast extract	1 g
NH ₄ Cl	0.1 g
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.05 g
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.0005 g
MnSO ₄ · H ₂ O	0.005 g
CaCl ₂	0.00375 g
0.1 M phosphate buffer(pH 7)	18ml
*x	variable

(3) 배양 방법

(가) 회분발효 실험

종배양은 합성배지에 포도당 농도 2 g/ℓ로 하여 10시간 동안 진탕배양기(비전과학, KMC8480)에서 30 ℃, 150 rpm, 100 ml배지 조건에서 배양하였다. 진탕배양은 합성배지에 진탕 배양기(비전과학, KMC 8480)에서 30 ℃, 150 rpm, 100 ml배지 조건에서 배양하였다. 본배양은 소형 발효기(applikon, holland)에서 working volume은 2ℓ, 통기 속도는 1 vvm으로 하여 수행하였다. 이때 접종량은 모두 10 %(v/v)였다.

진탕배양은 초기 포도당의 농도에 따른 초기 비성장 속도의 변화를 관찰함으로써, 종배양에서의 포도당 농도와 배양 시간을 결정하였다. 회분발효실험은 교반 속도와 pH를 변화시키면서 수행하였다.

(나) 유가배양실험

유가식 배양을 위한 공급 용액은 증류수에 포도당 또는 포도당과 yeast extract를 첨가하여 사용하였고, pH는 28 %의 암모니아수 용액을 이용하여 7로 조절하였다. 회분배양에 이어서 발효 개시 후에 제조한 공급 용액 투입방식을 변화에 따른 *Pseudomonas putida*의 성장을 관찰하였다.

다. 결과 및 고찰

(1) 회분 발효 실험

(가) 초기 포도당의 농도에 따른 미생물 성장 변화

초기 포도당의 농도를 1, 2, 5 g/l로 변화시켰을 때 미생물 성장을 살펴보면 Fig. 3-1-1과 같다. 이 때, 비성장 속도를 살펴보면 0.35, 0.32, 0.36 h⁻¹로 포도당 농도 변화에 따라 큰 차이가 없음을 보였다(Fig. 3-1-2). 또한, 포도당 소모에 관해 살펴보면, Fig. 3-1-3와 같았다. 초기 포도당 농도가 1 g/l일 때는 8시간 이후에 포도당을 모두 소모했으나, 2, 5 g/l의 경우 12시간 후 포도당의 소모량이 2 g정도로 거의 비슷했다.

종배양은 포도당 2 g/l를 포함하는 배지에서 10시간으로 결정하였다. 특이한 점은 Fig. 3-1-4에서와 같이 초기 포도당의 농도가 1 g/l인 경우, 포도당의 소모가 모두 이루어진 8시간 이후 pH가 증가하는 것을 알 수 있었다.

(나) 교반 속도에 따른 미생물 성장 속도 변화

소형 발효기의 교반 속도를 150, 200, 300 rpm으로 하여 본배양 실험을 수행하였다. 교반속도가 증가함에 따라, 비성장속도가 0.24, 0.287, 0.42 h⁻¹로 증가하였다(Fig. 3-1-5). 교반속도를 150 rpm에서 200 rpm으로 증가시켰을 때는 20 %가 증가한 반면, 150 rpm에서 300 rpm으로 증가시켰을 때는 75 %의 급격한 증가를 나타냈다. *Pseudomonas putida*가 호기적 조건에서 더 잘 성장한다는 것을 보여주는 증거이다. 이후 소형 발효기에서 수행된 본배양실험은 교반속도는 300 rpm으로 고정하였다.

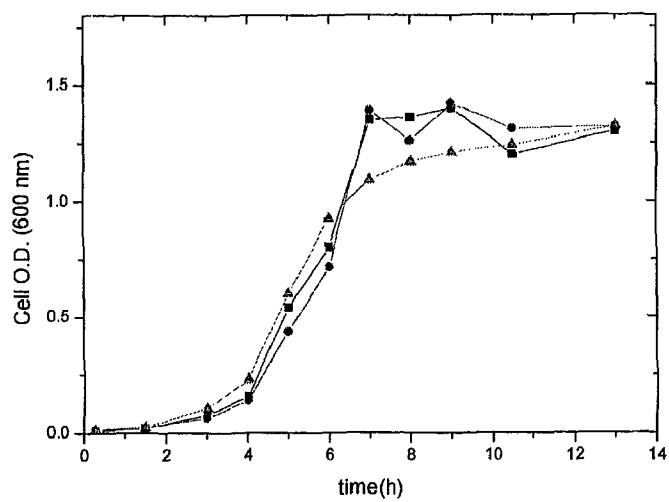


Fig. 3-1-1. The cell growth profile at the different concentration of initial glucose (1~5 g/l) in flask culture, ■ (1 g/l), ● (2 g/l), ▲ (5 g/l).

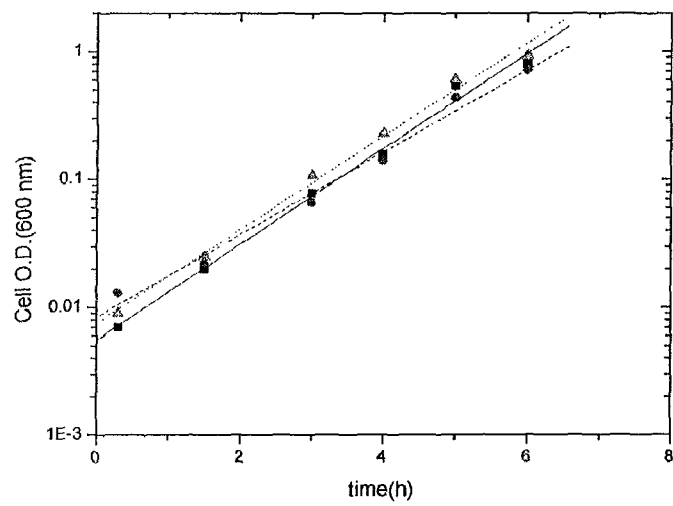


Fig. 3-1-2. Specific growth rate at the different concentration of initial glucose (1~5 g/ℓ) in flask culture, ■ (1 g/ℓ), ● (2 g/ℓ), ▲ (5 g/ℓ).

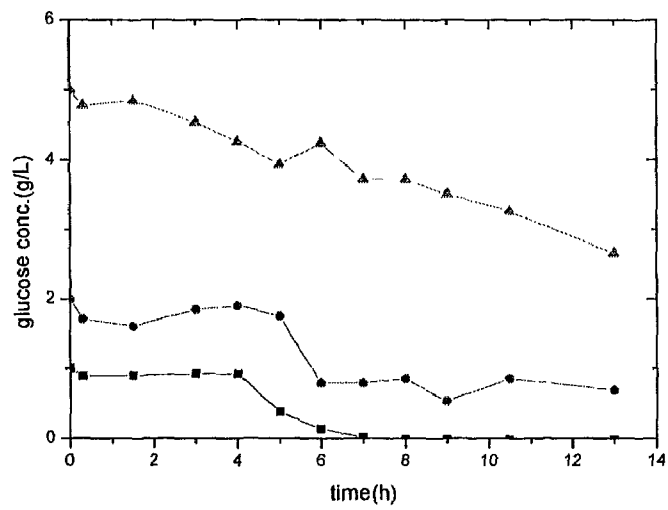


Fig. 3-1-3. The glucose concentration profile at the different concentration of initial glucose (1~5 g/ℓ) in flask culture, ■ (1 g/ℓ), ● (2 g/ℓ), ▲ (5 g/ℓ).

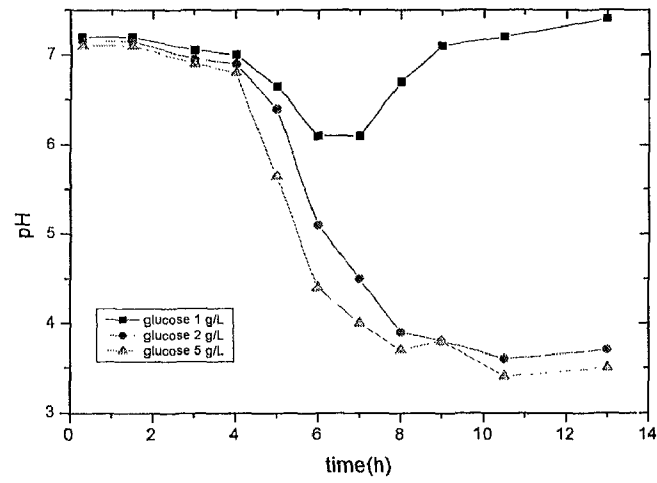


Fig. 3-1-4. The pH profile at the different concentration of initial glucose (1~5 g/l) in flask culture, ■ (1 g/l), ● (2 g/l), ▲ (5 g/l).

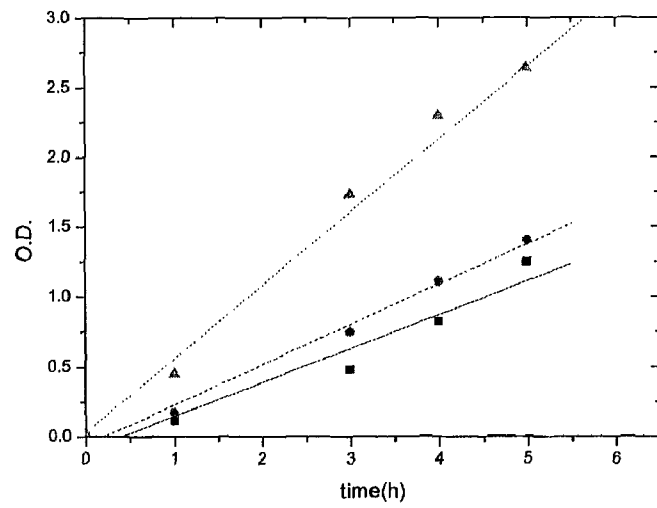


Fig. 3-1-5. Specific growth rate at the different agitation speed, ■ (150 rpm), ● (200 rpm), ▲ (300 rpm).

(다) pH 조절에 의한 영향

초기 포도당의 농도를 5 g/l로 하여 회분배양실험을 수행하였다. pH가 5이하로 급격히 떨어지는 이후에는 비성장 속도가 0.27 h⁻¹에서 0.008 h⁻¹로 급격히 떨어져 미생물 성장이 거의 멈추었다(Fig. 3-1-6). *Pseudomonas putida*의 성장에 있어 pH의 영향이 매우 크다는 것을 짐작할 수 있다.

암모니아수를 이용하여 pH가 5.0이하로 떨어지지 않게 조절하여 본배양을 수행하였다(Fig. 3-1-7). pH를 조절하지 않은 경우(Fig. 3-1-6)와는 달리 12시간 이상 0.28 h⁻¹의 비성장속도를 유지하며 자라는 것을 볼 수 있었다. pH가 7.0에서 5.0로 급격히 떨어지는 3시간 동안 포도당의 소모가 급격히 되는 것으로 보아 pH를 7.0로 조절하면 포도당의 소모도 더 잘 이루어져 추가적인 포도당 공급이 필요할 것으로 예상된다.

따라서, *Pseudomonas putida*가 가장 잘 자라는 것으로 알려진 pH를 7.0로 조절하고 6시간과 12시간에 포도당을 2.5 g/l의 농도로 외부에서 주입하였다(Fig. 3-1-8). 비성장 속도는 0.42 h⁻¹로 50% 정도의 상승을 보였고, pH조절을 하지 않고 수행했던 실험에서 12시간동안 소모했던 포도당을 6시간만에 소모하면서 같은 미생물 균체를 얻을 수 있었다. 이는 pH가 탄소원인 포도당의 섭취에 영향을 끼침으로써, 미생물 성장을 조절하는 중요한 인자임을 말해주는 결과이다.

(라) 포도당 공급 변화에 의한 영향

초기 포도당의 농도는 5 g/l로 하고, 28%의 암모니아 수용액을 이용하여 pH는 7.0으로 조절하면서 유가식 배양 실험을 수행하였다. 외부에서 포도당을 2.5 g/l의 농도로 하여 6시간과 12시간에 주입한 경우(Fig. 3-1-8) 비성장 속도가 0.42 h⁻¹이나, 10시간이후에 0.09 h⁻¹로 성장이 거의 멈추었다.

대수적 성장이 이루어지는 초기에 포도당을 공급한다면, 미생물 성장을 가속화할 수 있을 것으로 사료되어 포도당을 1 g/l 농도의 용액으로 하여 3시간이후부터 공급하였다(Fig. 3-1-9). 15시간까지 비성장속도가 0.40 h⁻¹으로 유지되었다. 그러나, 15시간이후로 포도당을 공급하며 배양을 해도 포도당의 소모도 이루어지지 않고 균체량이 더 이상 증가하지 않았다. 공급 용액으로 포도당만을 사용하였기 때문에, 탄소원 이외에 다른 영양분이 부족한 것으로 생각되었다.

따라서, 포도당을 주입할 때 yeast extract도 같이 공급하였다. 포도당 1 g/l당 yeast extract 0.5 g/l의 농도로 하여 주입한 결과는 Fig. 3-1-10와 같다. 이 때, 비성장속도는

0.95 h⁻¹로 Fig. 9의 포도당만을 주입하였을 때의 비성장속도인 0.44 h⁻¹보다 2배 정도의 증가를 보였다. 또한, 12시간 이후부터는 포도당의 농도가 더 이상 감소하지 않는 Fig.3-1-9의 결과와는 달리, 12시간 이후에도 꾸준한 포도당의 감소를 보여 미생물이 계속 기질을 소비하며 자라고 있는 것을 알 수 있다.

공급 용액으로 포도당만을 쓰게 되면, 탄소원 이외 다른 기질들이 부족하여 자라지 못하고, yeast extract를 같이 공급하여 균체량을 더욱 증가시킬 수 있었다.

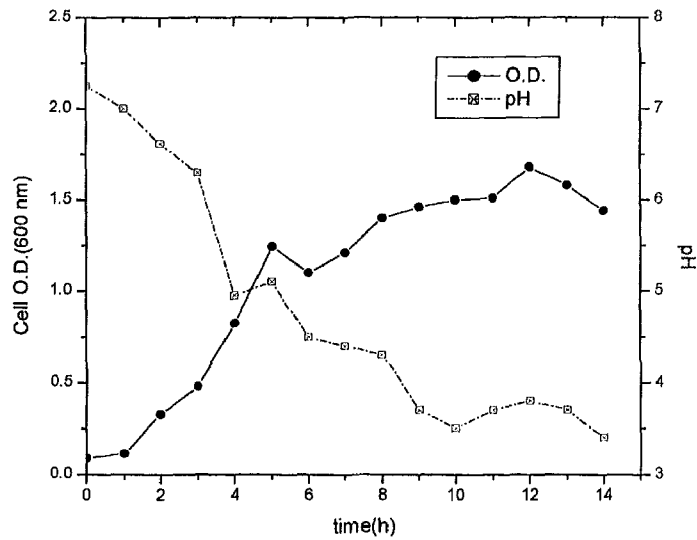


Fig. 3-1-6. Bacterial(●) and pH(☒) profiles in fermenter without pH control.

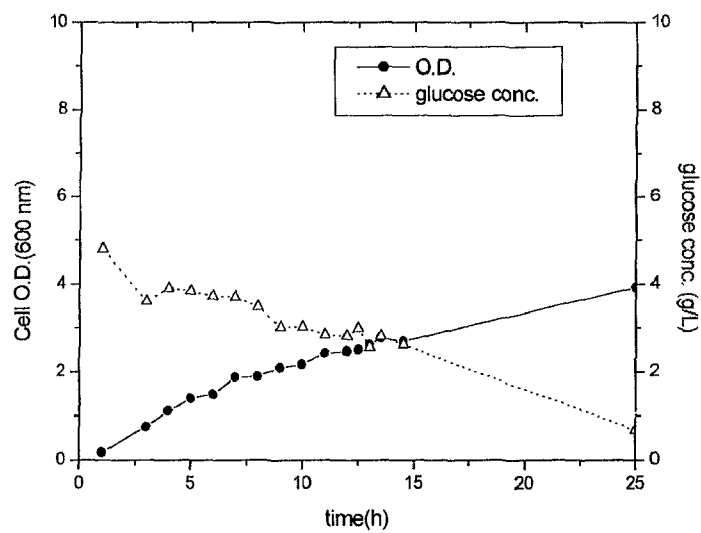


Fig. 3-1-7. Bacterial(●) and glucose(△) profiles in fermenter with pH control of 5.0 using ammonium hydroxide solution.

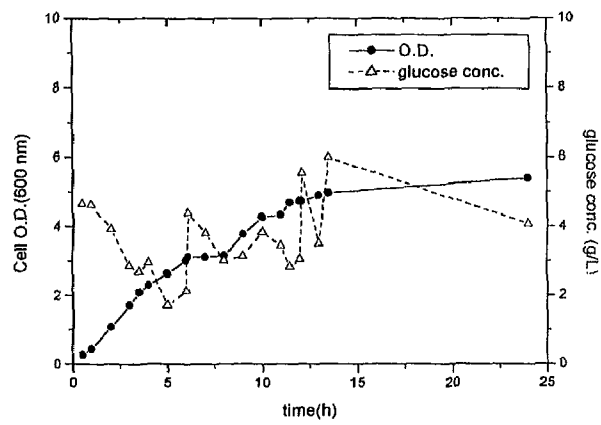


Fig. 3-1-8. Bacterial(●) and glucose(△) profiles in fermenter with pH control of 7.0 using ammonium hydroxide solution.

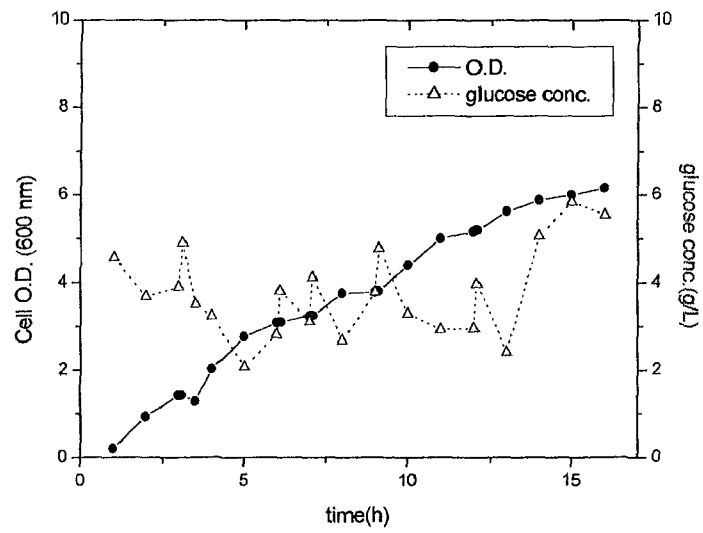


Fig. 3-1-9. Bacterial(●) and glucose (△) profiles in fed-batch by using feeding solution as only glucose.

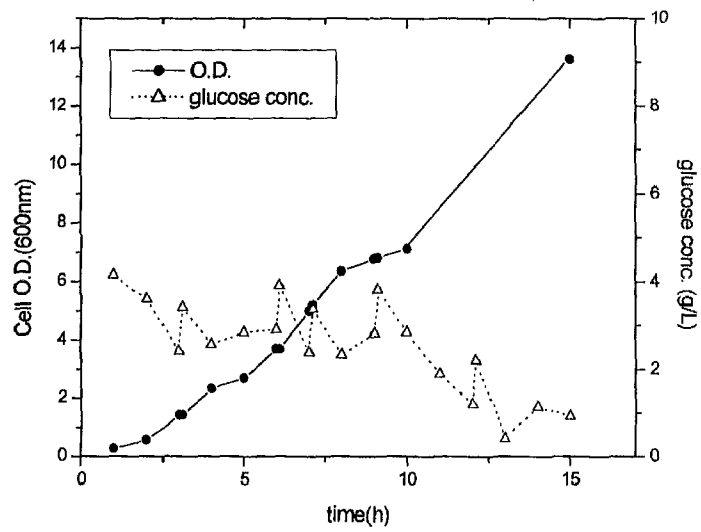


Fig. 3-1-10. Bacterial(●) and glucose (△) profiles in fed-batch by using feeding solution as glucose and yeast extract.

라. 결론

미생물을 산업적으로 이용하기 위해서는 보다 값싼 기질을 이용하여 보다 많은 균체량을 얻는 것이 매우 중요하다. Biofilter에 충전하는 담체에 정착시키는 *Pseudomonas putida*를 이용하여 배양 조건을 변화시키면서 회분 배양 및 유가식 배양을 실행하였다.

- (1) 진탕 배양을 통해 초기 포도당의 농도에 따른 미생물 성장 변화를 살펴보았다. 포도당 농도 변화에 따라 비성장 속도의 큰 차이가 없어, 종배양에서의 포도당 농도는 낮은 농도로 수행하였다.
- (2) 회분 배양 실험시 발효기의 교반 속도를 변화시키며 배양 실험을 수행하였다. 교반속도가 증가함에 따라, 비성장속도가 증가하였다. *Pseudomonas putida*가 호기적 조건에서 더 잘 성장함을 알 수 있었다.
- (3) 본 배양 실험을 수행함에 있어서, pH를 조절한 효과에 대해 살펴보았다. pH를 조절하지 않았을 경우와 달리 암모니아 수용액을 이용하여 pH를 5.0, 7.0으로 조절했을 때, 포도당의 소모량이 증가할 뿐 아니라 비성장 속도가 증가하였다($\mu=0.27 \rightarrow 0.42$). *Pseudomonas putida*의 배양에 있어 pH는 매우 중요한 인자이므로, pH 조절이 매우 큰 실험 변수임을 말해준다.
- (4) 유가식 배양 실험에 있어 기질 공급 변화에 따른 성장을 살펴보았다. 높은 농도로 주입하는 것보다 성장 초기에 낮은 포도당의 농도로 계속적으로 공급하는 것이 보다 효율적이다. 또한, 포도당만을 공급할 것이 아니라, 다른 기질도 같이 공급함으로써, 보다 많은 균체량을 얻을 수 있다.

2. 닫힌 바이얼 안에서 *Pseudomonas putida*에 의한 톨루엔 분해

가. 서론

최근 급격하게 증가하고 있는 자동차와 각종 유기 용제의 사용량 증가로 인해 대기 중의 휘발성 유기 화합물 (Volatile Organic Compound) 오염이 심각한 문제가 되고 있다. 휘발성 유기 화합물의 제거를 위해 미생물을 이용하는 생물학적인 방법이 최근 많이 각광을 받고 있다 [7]. VOC의 대표적인 화합물로 벤젠, 페놀과 디벤조퓨란과 같은 지방족 화합물을 들 수 있는데, *Pseudomonas putida*는 이를 분해할 수 있는 대표적인 미생물 중 하나이다. 단일 성분의 분해보다는 벤젠, 톨루엔과 그 밖의 여러 화합물들의 기질간의 상호 작용에 대한 연구가 많이 이루어졌다[8,9]. 단일 성분에 관해서도 대부분 대수층 슬러리[8], 혼합 배양액[10], 토양 또는 바이오 필터[11]등의 공정 스케일에서 이루어진 연구들이 대부분이다.

톨루엔은 23.5 °C에서 물에 0.067%(w/w)만이 용해되어 다른 유기 화합물에 비해 낮기 때문에[12], 순수 배지에서 호기적 조건으로 톨루엔을 분해하는 실험을 수행하는데 어려움이 있다. Resting cell의 경우 용존 산소가 매우 낮아도 *P. putida*에서 BTEX(Benzene, Toluene, Ethylene and Xylene)분해를 개시하는 효소인 Toluene oxygenase가 발현될 수 있다는 연구 보고가 있었다[13]. 따라서, 본 연구에서는 resting cell을 이용하여 톨루엔이 첨가된 배지를 포함한 닫힌 계를 선택하여 실험을 수행하였다.

액상 톨루엔, 기상 톨루엔과 미생물 농도에 관한 모델 수지식을 세워 실험치와 전산 모사치를 맞추면서, 실험 데이터로 나타나는 현상을 모델 파라미터를 통해 연구하였다.

나. 모델 방정식과 전산 모사

실험에 이용된 vial은 Fig.3-1-11과 같이 미생물을 포함한 액체 상태의 배지, 기상 톨루엔이 존재하는 headspace 부분과 물에 용해되지 않고 액적 상태로 존재하는 톨루엔 방울로 나누어 생각할 수 있다.

톨루엔의 물에 대한 용해도는 매우 낮기 때문에, 액상으로 주입된 톨루엔이 물에 용해되지 않고 액적 상태로 존재한다고 가정하였다. 시간이 지남에 따라 톨루엔 액적으로부터 일부는 액체 배지에 용해되며, 일부는 증발한다. 이를 용해 속도 상수와 증발 속도 상수로 시간에 따라 변한다고 가정하였다. 또한, vial이 닫힌 계이므로, headspace 상에 있는 톨루엔이 다시 액체 배지로 녹아 들어가는데, 이를 응축 속도 상수로 가정하였다. 미생물 성장 속도는 Monod 식을 따른다고 생각하였다.

Vial 안에 녹아 있는 액상 톨루엔, headspace에서의 기상 톨루엔과 미생물 농도에 대한 물질 수지식을 세워보면 다음과 같다.

기상 톨루엔의 물질 수지식

$$\frac{d y_A}{d t} = -\frac{V}{V_H} x_A - \frac{C}{V_H} y_A \quad (3-1-1)$$

액상 톨루엔의 물질 수지식

$$\frac{d x_A}{d t} = -\frac{D}{V_L} - \frac{V}{V_L} x_A - \frac{\mu}{Y} X_A + \frac{C}{V_L} y_A \quad (3-1-2)$$

미생물 물질 수지식

$$\frac{d X}{d t} = \mu X \quad (3-1-3)$$

본 연구에서는 톨루엔이 첨가된 배지를 포함한 닫힌 계에서의 미생물의 거동과 headspace의 톨루엔 농도를 관찰하고, Matlab Version 5.1의 ode함수를 이용한 전산 모사치와 실험치를 비교하면서 타당한 모델 방정식을 수립하였다. 또한, 초기 톨루엔 농도를 변화시켜 톨루엔이 첨가된 배지를 포함한 닫힌 계에서의 모델 파라미터를 고찰함으로써, *Pseudomonas putida*의 톨루엔 분해능과 영향을 미치는 변수들을 알아보려고 하였다.

모델 방정식을 Matlab 5.01의 ode23함수를 이용하여 전산 모사하였다. 전산 모사는 각 변수의 초기값을 설정해주고, 전산모사치와 실험치를 비교하면서 매개 변수를 조정하여 이루어졌다.

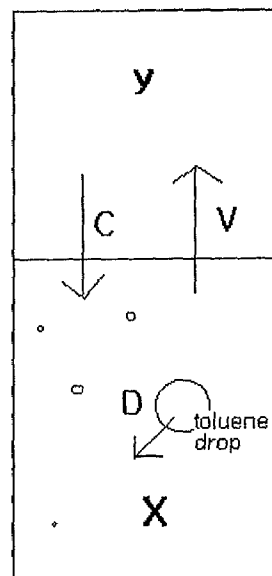


Fig. 3-1-11. The simple model of a reaction vial.

다. 실험 재료 및 방법

(1) 균주 및 배지 조성

실험에 이용된 미생물은 *Pseudomonas putida*(ATCC 12633)이고 4℃, 고체 한천 배지에서 보관하였다. 미생물 배양에 사용된 액체 배지 조성은 증류수 1ℓ당 Glucose 1.1g, Yeast extract 1g, NH₄Cl 0.1g, MgSO₄·7H₂O 0.05g, FeSO₄·7H₂O 0.0005g, CaCl₂ 0.00375g, 0.1M phosphate buffer (pH=7) 18 ml이었다.

(2) 실험 방법

미리 멸균한 500ml 플라스크에 100 ml의 배지를 준비하고 백급이를 사용하여 보존된 균주를 접종하고, 진탕 배양기에 30℃, 150 rpm으로 교반하여 8시간 동안 종균 배양하였다. 이 종균 배양 5%을 탄소원으로 톨루엔을 사용하도록 글루코즈가 없는 배지에 접종하고 12시간동안 배양한다. 이 때 톨루엔 1000 ppm을 함께 넣어주는 유도 과정을 거친다[14]. 이는 톨루엔의 유도 과정을 거칠 때 톨루엔 분해가 더 잘 이루어진다는 문헌에 의한 것이다[13,14]. 또한, 배양 시간이 종균 배양에서보다 길어진 것은 톨루엔을 첨가했을 때 유도기간이 더 길어지기 때문이다.

유도된 세포들은 6000 rpm에서 2분간 원심분리하여 수확하였고, 0.1M phosphate buffer solution(pH=7)으로 두 번 세척하였다. 얻은 펠렛들을 글루코즈가 없는 배지 100 ml에 재현탁하고, 실리콘 고무 마개가 있는 5 ml의 serum vial에 3 ml씩 나누어 넣는다. 각각의 vial에 톨루엔을 액상으로 주입하고 150 rpm, 30℃에서 진탕 배양한다. 이 때 주입하는 톨루엔 농도가 실험 변수이다. 매 시간 vial을 하나씩 꺼내어 배양액의 pH, 균체 농도, headspace에서의 톨루엔 농도를 측정한다. 매시간 3개의 vial을 측정하여 재현성을 확인하였다.

실험에 사용된 닫힌 계인 vial에 초기에 주입한 미생물 균체 농도는 대략 0.4에서 0.5 정도의 흡광도를 갖도록 하였다. 톨루엔은 액상으로 주입하였으며, 주입량은 290, 580과 870 ppm의 농도로 변화시켰다.

(3) 분석 방법

(가) 균체 농도의 분석

균체 농도는 분광광도계(CE1020, CECIL)를 사용하여 600 nm에서 측정된 O.D.(optical density)로 분석하였다.

건조 세포 중량(Dry cell weight)은 정해진 시간에 채취한 시료의 흡광도를 측정한 후 건조시켜 건조중량과 흡광도와의 검량선을 작성하여 결정하였다. 이 때, 흡광도는 분광광도계(CE1020, CECIL)를 사용하여 600 nm에서 측정하였다.

(나) Headspace의 톨루엔 농도 분석

톨루엔의 농도는 gastight syringe (Hamilton 81330)로 1 ml의 headspace의 기상 샘플을 채취하여 불꽃 이온화 검출기(FID)가 장착된 가스 크로마토그래피(SRI 8610C)를 이용하여 분석하였다. 컬럼은 5% diphenyl 95% dimethyl polysiloxan capillary를 사용하였고, 운반 기체로 사용된 헬륨의 유속은 6 psi였다. FID에서의 오븐과 검출기 온도는 140℃, 250℃였다.

기상 톨루엔 농도는 headspace중의 가스 1ml을 FID가 장착된 가스 크로마토그래피에 주입하여 분석하였다. GC의 모세관 컬럼은 5% diphenyl 95% dimethyl polysiloxan으로 코팅되어 있으며, 컬럼 오븐 온도는 140℃, 검출기 온도는 250℃로 하였다.

라. 결과 및 고찰

초기 톨루엔의 농도를 변화시켰을 때, headspace의 톨루엔 농도와 세포 농도 변화를 실험을 통해 관찰하였다. 실험치를 식(3-1-1)~(3-1-3)의 물질 수지식으로 전산모사하는 과정에서 매개 변수를 결정해야 하는 필요성이 있다. Matlab을 이용하여 전산 모사하고 이를 실험값과 비교하면서, 사용되는 매개 변수값들을 결정해보았다.

우선, 실험에 사용한 매개 변수들 중 고정될 수 있는 값들을 대입하였다. 실험에 사용된 headspace의 부피(V_H)와 액체 배지의 부피(V_L)는 각각 2와 3이다. 기상과 액상에서의 톨루엔 초기 농도는 0으로 주어지며, 시간이 지남에 따라 변화한다. 액체 배지에 접종된 미생물의 초기 균체 농도와 수율은 실험에 의해 결정하였다. 비성장 속도 상수는 균체의 성장이 변하는 시간에 따라 나누어 실험값으로 구한 수 대입하였다. 증발, 응축과 용해 속도 상수는 시간에 따라 변화시켰다.

처음 vial에 액상으로 주입한 톨루엔 농도를 290, 580과 870 ppm으로 변화시켰을 때, headspace에서의 톨루엔 농도 변화에 대한 실험값에 맞추어 전산 모사한 결과를 나타내면 Fig. 3-1-12와 같다.

여러 가지 실험의 매개 변수들 중에서 용해 속도 매개 변수 D의 변화는 주목할만하였다. 전

산 모사 과정에 있어 초기 주입 톨루엔의 농도는 주로 용해 속도 상수 값으로 고려되었다. 용해 속도 매개 변수는 톨루엔 농도와 시간에 따라 변화하였다. 초기 톨루엔 주입 농도에 따라, 용해 매개 변수의 초기값을 정한 후에 용해 매개 변수의 변화를 예측하였다. 초기에 주입한 톨루엔의 양이 클수록 용해 속도 매개 변수의 초기값은 다음과 같이 선형적으로 커진다.

$$D_0 = -246.7 + 1.07 x A_0 \quad (3-1-4)$$

여기서 $x A_0$ 는 초기에 주입한 톨루엔 농도이고, D_0 는 용해 매개 변수 초기값이다. 톨루엔 용해 속도 상수는 초기에는 크고 그 후 급격히 감소하다가 시간이 감에 따라 서서히 감소한다. 이는 시간이 지남에 따라 vial 내의 톨루엔이 포화되어 용해 속도 상수가 서서히 줄어든다는 것을 의미한다. 초기 톨루엔의 주입 농도가 300 ppm 이하일 때는 시간의 변화에 따라 식(3-1-5)에서와 같이 용해 매개 변수의 값이 지수적으로 감소한다.

$$D_t = 74.1 e^{-0.14t} \quad (3-1-5)$$

이 때, D_t 는 시간에 따른 용해 속도 상수이다. 그러나, 초기 톨루엔의 주입 농도가 높아지면, 용해 속도 상수는 6시간까지는 100의 order로 급격히 줄어들다가, 이 시간 이후에는 1-10 의 order 정도로 서서히 줄어든다. 또한, 초기 주입 톨루엔의 양이 늘어가면, 6시간까지는 0.22의 기울기로 증가하다가 이 시간 이후에는 0.0086 정도의 기울기로 증가함을 볼 수 있다. 톨루엔이 물에 대략 670 ppm정도가 용해되므로, 초기에 주입한 톨루엔의 농도가 높아지면 용해 속도 상수를 예측함에 있어서 시간에 따른 영향 뿐 아니라 톨루엔 주입 농도에도 영향을 받는 것으로 생각되어진다. 이상에서와 같이, 식(3-1-4)에서 초기의 용해 속도 상수를 결정한 후 이후 시간과 농도에 따른 용해 속도 상수의 감소율을 고려하면 매개변수를 결정할 수 있다.

Fig. 3-1-12와 같이 headspace에서의 톨루엔 농도가 변화하는 동안 미생물 균체 농도 변화에 대한 실험값과 전산 모사한 결과를 나타내면 Fig. 3-1-13과 같다.

Fig. 3-1-12에서 살펴보면, headspace에서의 톨루엔 농도는 3시간 후에 최대가 되었다. 이는 액상으로 주입한 톨루엔이 vial 내에서 증발하면서 headspace에서의 톨루엔 농도가 증가되어 3시간 이후에 포화되는 것으로 생각된다. 톨루엔 농도의 최대 피크는 처음에 주입한 톨루엔의 농도보다 낮게 나타나며, 물에 대한 톨루엔 용해도가 낮기 때문이다.

3시간 이후 headspace에서의 톨루엔 농도는 감소하는데, 이는 닫힌 계에 있는 기상 톨루엔

들이 다시 배지 중으로 녹아 들어가는 것으로 생각된다. 액상으로 녹아들어간 톨루엔이 다시 기상으로 휘발되면서, 6시간 이후에 다시 약간 솟는 피크를 보이다가 다시 낮아진다. 이 시간 동안 균체의 비성장 속도가 증가하는 것으로 보아 미생물이 톨루엔을 탄소원으로 하여 성장한 것을 알 수 있다. Resting cell을 이용하여 비성장 속도가 free cell에서보다 낮지만, 870 ppm일 때의 비성장 속도는 0.058 h^{-1} 로 290, 580 ppm에서 보다 더 큰 값을 가지게 되는데, *Pseudomonas putida*가 톨루엔을 잘 분해할 수 있다는 증거가 된다.

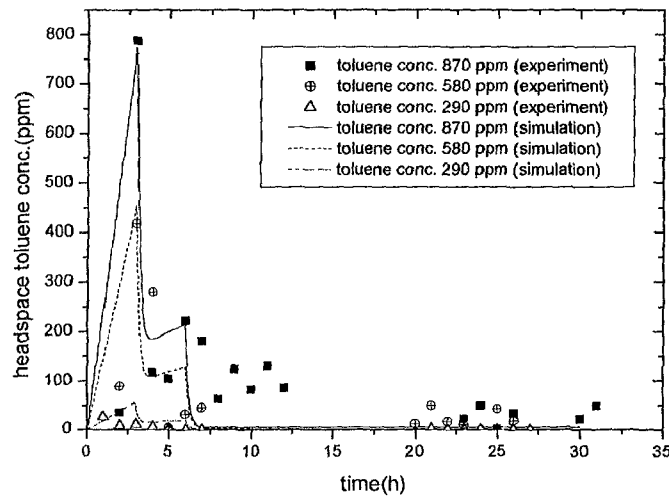


Fig. 3-1-12. Time-course changes of toluene concentrations in headspace under various initial toluene concentrations.

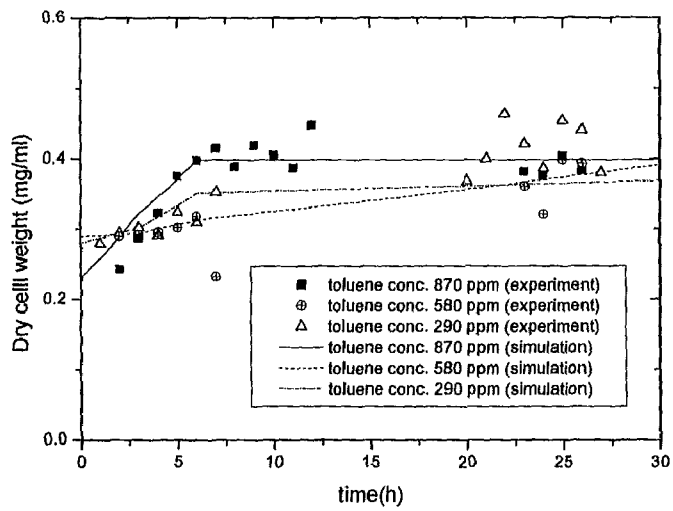


Fig. 3-1-13. The effect of initial toluene concentrations on the cell growth in vials under various initial toluene concentrations.

마. 요약

톨루엔을 분해하는 대표적인 미생물로 알려진 *Pseudomonas putida*를 이용하여 생분해 특성을 살펴보고자 하였다. 톨루엔은 물에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에, 호기적 조건으로 배양하는데 어려움이 있다. 톨루엔을 포함하는 배지를 포함한 닫힌 계를 이용함으로써, 반응기 내에서의 톨루엔 분해와 미생물 성장에 관해 살펴보았다. 초기에 액상으로 접종하는 톨루엔의 농도를 변화시켰고, 이에 따른 headspace에서의 톨루엔의 농도와 미생물 균체 농도 변화를 측정하였다. 닫힌 계에서의 톨루엔 생분해에 관한 물질 수지식을 세우고 이를 전산 모사함으로써, 실험 값과 비교 분석하였다. *Pseudomonas putida*의 resting cell을 이용하면 닫힌 계에서도 톨루엔을 분해할 수 있었고, 반응기 내에서 일어나는 현상을 매개 변수를 통해 고찰하였다.

3. 바이오필터 미디어 대량 생산기술 확보

가. 담체 제조조건 선정

- (1) 실험실적 유무기복합소재 제조조건 선정 : 활성탄, 콤포스트, 탈지강, 토롱토
- (2) 2m³/batch 반응기를 통한 유무기 복합담체 제조공정 선정

Table 3-1-3. 원료 배합(2m³ 제조기준).

성분	합량	비고
규석	566.9 kg	
생석회	197.2 kg	
시멘트	147.9 kg	
석고	48 kg	초기강도 증진
Al-paste	960 g	기공량조절
기포안정제	2400 ml	기공크기조절
기능성재료	100 kg	유기물 첨가

(3) Synthesized media 제조방법 (2m³ 제조기준)

- (가) 교반조에 규석, 생석회, 시멘트, 석고를 넣고 건식 혼합을 한다.
- (나) 물 576L를 넣어 잘 저어 주면서 풀어 준다.
- (다) 교반조에 기능성 재료를 넣는다.
- (라) 다시 물을 첨가하여 교반한다. 기능성 재료의 종류에 따라 필요로 하는 물량이 다르다.
- (마) 혼합이 완전히 된 후 기포안정제를 넣고 다시 약 3분간 교반한다.
- (바) Al-paste를 넣고 3분간 격렬히 교반을 한다.
- (사) 4m³ 체적의 성형몰드에 붓는다.
- (아) 40℃로 설정된 양생실에서 3시간 양생하여 그린케이크를 만든다.
- (자) 성형된 그린케이크를 20cm 단위로 절단한다.
- (차) 180℃, 11기압의 Autoclave에서 6시간 수열 합성한다.
- (카) 제조된 담체를 5mm 크기로 절단하거나 파쇄한다.

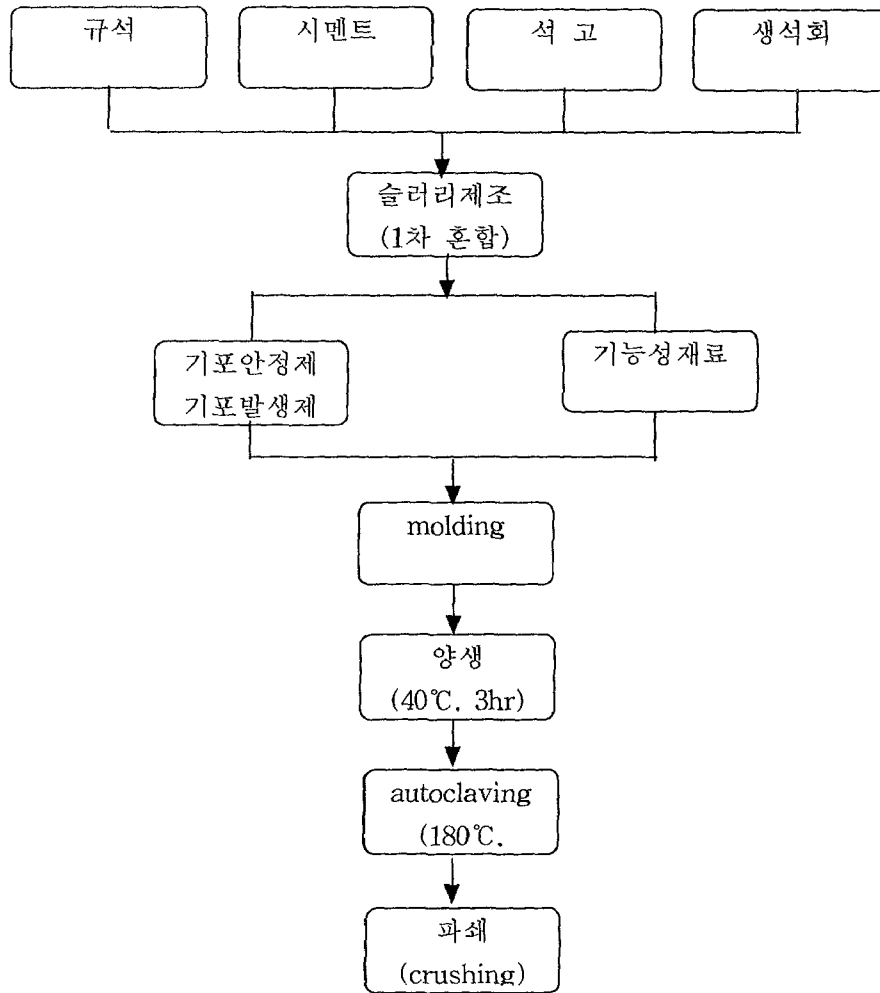


Fig. 3-1-14. Synthesizing Process flow chart of Synthesized media .

Table 3-1-4. 기능성재료.

TYPE	오염원	첨가물질
A	VOCs	퇴비 or 이탄재,
B	VOCs	활성탄
C	VOCs	활성탄, 이탄재 or 퇴비
D	악취	이탄재
E	악취	퇴비

나. 담체분쇄조건 선정

(1) Pilot 단계 담체 분쇄 실험 조건 선정

Table 3-1-5. 실험결과 : 최고 유효수율 = 77.2%.

		1차실험	2차실험	3차실험	4차실험
담체투입량(m ³)		2.16	2.16	1.08	0.648
jaw crusher간격(mm)		70	70	50	30
hammer mill운전여부		가동	가동	미가동	미가동
배열방법		엇갈림	수평배열	-	-
해머개수		6	6	-	-
수율 (m ³)	총부피	1.93	2.1	1.3	0.78
	2mm이하	0.7	0.69	0.04	0.08
	2~8mm	0.53	0.6	0.09	0.21
	8~20mm	0.2	0.31	0.46	0.29
	20mm이상	0.5	0.50	0.71	0.20
	유효수율	0.73	0.91	0.54	0.5
	유효수율(%)	33.8	42.1	50.0	77.2

(2) 수율 향상을 위한 2차 분쇄기 개발 및 현장 실험

대용량(15m³) 분쇄실험시 담체 수율은 매우 저조하게 나타남으로써 20mm이상의 담체를 재 분쇄하여 효율을 향상시킬수 있는 2차분쇄 방법을 선정 및 예비실험중

Table 3-1-6. 현장 실험.

		1차실험	2차실험	목표 효율
투입량(m ³)		15	12	10
2차분쇄기 사용		미가동	가동	가동
생산량	4~13mm	3	3.5	4.5
	13~25mm	2	2.5	2.5
	합 계	5	6.0	7.0
yield(%)		33	50	70

다. 개발담체 현장적용 연구

(1) 개발 담체 이용 Pilot test 실시

- (주) 디피아이(구, 대한페인트) 자동차도료공장
- (주) 삼화페인트 안산공장
- (주) 엘지화학 청주공장

(2) 개발담체 현장적용

- 적용처 : (주)디피아이 자동차도료공장 휘발성유기합물질 처리용 바이오필터
- 적용량 : 200m³

(3) 개발담체 적용

- 처리용량 : 1,200m³/min



Fig. 3-1-15. 적용 시스템 사진.

라. 개발담체 국산신기술 인정

- 약취 및 VOCs처리를 위한 유무기복합담체제조기술
- 인정번호 : 국산신기술 제 0863호

4. VOCs 제거용 미생물의 담체 집중 기술 개발

가. 서론

(1) 미생물 담체의 분류

미생물 고정화에 사용되는 담체는 크게 유기담체와 무기담체로 구분할 수 있다. 지금까지 많은 문헌에서 유기와 무기담체 각각의 우수성을 주장하였지만, 대체로 유기담체가 무기담체에 비해서 더욱 우수한 것으로 받아들여지고 있다. 이는 유기담체의 경우 카르복실기나 아미노, 하이드록실기와 같은 커다란 반응성 작용기를 담체 표면에 붙이기 쉽기 때문이다. 한편 유기담체를 세가지 종류로 세부 분류할 수 있는데, 폴리사카라이드계와 단백질계, 합성 고분자계로 분류한다. 또한, 폴리사카라이드계 담체는 단위 구조의 형태에 따라서 셀룰로오스와 그것의 파생 형태, 덱스트란 또는 아가로오스로 분류된다. 합성 고분자계는 아크릴아미드계통 고분자와 페놀과 포름알데히드 공중합 고분자, 스타이렌과 디비닐벤젠의 공중합 고분자로 세부 분류된다. 무기담체는 다양한 산화물계로 구성되어 있는데 열에 안정하여 좋은 유동성질의 장점을 갖고 있다. 즉, 무기담체들은 용액내에서 수산화기를 갖게 되어 형성된 하이드록실기가 미생물 표면위의 카르복실기나 아미노기와 직접 반응하게 된다. 이를 가지가 달리지 않은 담체라고 하는데, 담체 표면에 특별한 유기 작용기를 부착한 가지달린 무기담체도 있다.

한편 미생물의 세포막은 대체로 단백질이나 폴리사카라이드, 아미노당 등으로 구성되어 있기 때문에 하전된 미생물과 하전된 담체간의 상호작용 메커니즘을 규명하는데 함께 고려되어야 한다.

(2) 담체의 선정 기준

미생물 고정화 담체 선정시 고려해야될 가장 중요한 기준 중의 하나는 담체가 미생물에 독성을 가지고 있지 않아 미생물 대사에 영향을 주지 않아야 하는 것이다. 사실 이론적으로는 세포막의 투과성을 향상시켜 세포의 대사작용을 향상시키는 담체를 발견할 수도 있지만, 실제

로는 미생물과 담체간의 조화로운 환경을 제공하는 것이 최소한의 기준이라고 할 수 있다. 두 번째 기준은 담체의 미생물 고정화 능력이다. 담체는 가능하면 많은 미생물들을 고정화 시켜야 한다. 이는 담체의 단위질량당 미생물(단백질)의 건조무게로서 측정할 수 있다.

담체의 미생물 고정화 능력은 초기에 담체에 첨가된 미생물의 양과 담체와 반응하지 않고 세척되어 떨어진 미생물의 양의 차이로서 구할 수 있다. 담체에 미생물을 많이 고정시키기 위해서는 폴리사카라이드나 콜라젠 형태의 겔에 미생물을 가두어 놓는 방법이나 무기 담체에 흡착시키는 방법이 좋다.

Table 3-1-7. 미생물 담체의 분류[15].

담체			
유기 담체		무기 담체	
폴리사카라이드	Carrageenan	ungrafted	alumina, zirconia, magnesia, silica glass ceramics, ferromagnet
	Cellulose		
	Agar		
	Pectate		
	Agarose		
	Sepadix		
단백질	Collagen	Grafted with coupling agent	
합성 고분자	Acylamide		
	Penolic resins		
	Polystyrene		

그러나, 앞서 언급한 바와 같이 효소의 고정화와 미생물의 고정화 간에는 상당한 차이가 있음을 알아야 한다. 효소의 고정화에서는 고정화된 효소의 양이 증가할수록 더욱 좋은 활성을 얻을 수 있다. 반면에 미생물 고정화 능력을 향상시키기 위해서는 담체의 조성과 특이한 반응성기의 존재 여부뿐만 아니라 담체 표면의 정확한 전하를 아는 것이 중요하다. 이를 위해서는

담체와 미생물간의 상호작용력과 결합력에 관한 기초적인 정보가 필요하다. 따라서, 담체는 미생물과 가능한 많은 결합을 형성할 수 있어야 한다.

미생물 기술에 담체를 적용하기 위해서는 전체 과정에서 담체의 멸균 공정을 고려해야 한다. 따라서, 담체는 멸균 온도에서 열에 안정한 성질을 가지고 있어야 한다. 열안정성과 함께 전체 공정의 pH범위에서 또한 안정해야 한다. 미생물에 기질이 잘 확산될 뿐만 아니라 미생물 고정화 능력을 향상시키기 위해서는 담체의 공극률을 증가시키는 것도 필수적이다. 또한, 고압에서 안정하여야 하고 반응기 조업을 수월하게 하여 미생물의 먹이가 잘 전달될 수 있도록 담체의 모양과 크기를 설정하여야 한다. 끝으로 담체는 가격이 저렴하고 재생 가능한 것이 좋다.

(3) 미생물과 담체간의 상호 작용 기구

미생물 고정화 과정은 어떤 담체를 사용하든지 다음 다섯 가지 단계의 메카니즘으로 설명될 수 있다.(Table 3-1-9)

(가) 정전기적 인력

(나) 미생물 표면의 아미노기(NH_2^+) 또는 카르복실기(COOH^-)와 담체 표면의 반응성 리간드간의 이온 결합

(다) 무기담체의 경우 미생물의 카르보실기와 담체 표면의 하이드록실기(또는 실라놀기)간의 부분적인 공유결합

(라) 담체의 공극 내부에 미생물을 물리적으로 가두어 미생물을 위한 영양분이나 생산물을 통과하지만 미생물은 물리적으로 고정화됨

(마) 미생물 표면의 반응성기와 담체 표면의 반응성기 간의 공유결합

다섯 번째 경우에는 담체를 활성화시키고 미생물과 담체 사이에 고정화를 위한 성분을 주입하여 담체의 하이드록실기와 미생물의 카르복실기를 결합하여 에스테르를 거쳐 아미드 결합을 형성하도록 한다.

처음 세 개의 작용기구는 동시에 일어나며, 모든 담체에서 공통적으로 관찰된다. 반면에 공유결합을 만들기 위해서는 이소시아네이트와 아미노실란, 글루타알데하이드, 카르보이미드 등이 연결 성분으로 필요하다. 비록 미생물 고정화의 단계가 매우 복잡하지만 미생물 고정화를 극대화하기 위해서는 각 미생물과 담체의 성질들을 자세히 조사하여야 하고 미생물이 담체위에서 생존하여 그 특성이 담체로부터 영향을 받지 않아야 한다. 박테리아와 이스트 등은 음으로 하전되어 있기 때문에 흡착을 이용할 경우에는 양으로 하전된 담체(세파덱스 등)를 사용하는 것이 좋다.

(4) 미생물 고정화 기술 : 장점과 한계

미생물 고정화 기술로는 다음의 세가지 방법이 있다. 1) 흡착 2) 포획(entrapment) 3) 결합(coupling). 각 기술의 상세한 내용은 Table 3-1-9에 나타내었다.

흡착에 있어 기본적인 반응은 하전된 담체와 하전된 미생물 간의 정전기적 인력이다. 이 기술은 간단하여 짧은 시간에 적용할 수 있지만 미생물 표면 전하가 미생물의 나이에 따라 변화되고, 흡착 과정은 pH에 민감하기 때문에 조업시 유의하여야 한다.

포획 기술은 널리 사용되는 기술로써 다양한 겔(아가, 알지네이트, 아크릴아마이드, 카라진, 펙테이트 등)들이 담체로써 사용되었다. 대부분의 경우에는 포획과정만이 미생물을 담체에 고정시키는 메카니즘이고 펙테이트나 카라진의 경우에는 미생물과 담체가 공유결합을 형성하기도 한다. 아크릴아마이드 겔의 경우에는 미생물 고정화 단계에서 자유라디칼 중합 반응이 일어나 미생물을 죽이기도 한다. 그러나, 효소가 상당시간 동안 필요한 반응을 지속시킨다. 이와 달리 알지네이트 겔의 경우에는 살아있는 미생물을 포획하고, 인산 이온이 용액 중에 존재할 때, 세포자체가 파괴되어 고정층 칼럼을 통해 유출된다.

결합기술은 앞의 두 기술과는 달리 활성화된 담체와 미생물이 공유결합에 의해 연결된다. 결합에 사용되는 화합물(아미노실란, 이소시아네이트, 카르보이미드, 글루타알데하이드)들은 담체 표면의 특별한 작용기 위에 놓여, 나중에 세포 표면의 반응성 작용기와 반응하게 된다. 그러나, 이 화합물들은 세포에 심각한 손상을 줄 수 있다.

(5) 합성고분자 담체

최근의 경향으로는 compact한 형태의 유동상 담체를 이용한 유동층반응기(fluidized-bed reactor), 공기 부상반응기(air-lift reactor) 등의 turbulent bed system에 대한 연구의 필요성이 증가하고 있다. 생물막을 이용한 생물학적 폐수처리 분야에서 과거에는 담체로 모래 등의 자연석이나 활성탄 등의 microcarrier(직경 0.6mm 이하)를 많이 이용하였으나 현재는 특성이 보다 우수한 것으로 알려진 플라스틱을 이용한 연구가 진행되고 있다.

플라스틱 담체는 자연석에 비해 습윤성(wettability), 소수성(hydrophobicity), 강도(strength), 반영구성 등에서 생체적합성(biocompatibility)과 경제성이 보다 우수한 장점을 가지고 있으며, 최근에는 synthetic fiber 등의 고정상이나 polyurethane foam pad 등의 유동상 microcarrier의 형태로 이용하려는 연구가 진행되고 있다. 현재 고체 표면에 자연적으로 부착하려는 미생물의 성질을 이용하는 생물막에 의한 폐수처리 특히 플라스틱 담체를 사용하는 경우에는 수 개월에 걸친 생물막을 형성하고 이를 유기물 처리에 이용하는

Table 3-1-8. 여러 가지 담체의 미생물 고정화 능력.

Supports	The amount of cells attached, expressed as			Ref.
	Percent to initial amount	Number of cells per ml. support or mg. cell per gr. support	Protein (γ) per gram support	
1. Polysaccharides:				
Carrageenan	100	10^9 cell/ml	-	14
Pectate	50	-	-	15
2. Protein				
Collagen	50		-	16
3. Synthetic polymers:				
A) Dualite A-162		9mg/gr.		17
B) Dualite A-101		17mg/gr.		17
C) Dowex		21mg/gr.		17
D) PVC		80mg/gr.		17
4. Inorganic supports:				
A) Biodamine ceramic	40-70			18
B) Fritted glass	-	-	11.3×10^3 γ /gr.	19
C) Cordierite ceramic	-	-	12.8×10^3 γ /gr.	19
D) Zirconia ceramic	-	-	13.4×10 γ /gr.	19

등 대부분 경험적인 방법에 의존하고 있다.

일반적으로 플라스틱(polyethylene, polypropylene, polyvinylchloride 등)은 표면 자유 에너지(surface free energy)가 작고 소수성(hydrophobicity)이 강하다. 또한 중성 영역에서는 음전하(negative charge)의 표면전하를 갖는다.[17,18] 따라서 중성에서 표면전하가 음성이고 친수성(hydrophilicity)이 강한 미생물의 흡착이 용이하지 않으며[19-21], 플라스틱 담체는 활성탄 등에 비해 생물막 형성 기간이 길다. 그러나 현재까지 Lamotta와 Hickey[22]가 특수 합성된 양이온 중합체를 회전원판에 피복(coating)시켜 미생물의 초기 부착을 촉진시킨 연구를 제외하고는 부착 촉진에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

이에 우리는 경제적 측면과 실용적 측면을 고려해 PP와 PE를 담체로 사용하였으며, 미생물의 부착 특성을 높여주기 위해 이 PP와 PE에 화학적 처리를 가하였다. 이를 위해 소수성

Table 3-1-9. 미생물 고정화 기술[16].

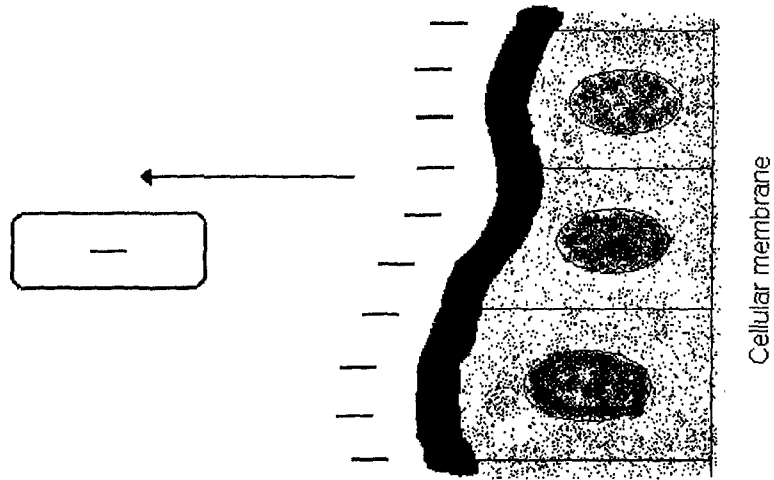
Immobilization techniques		Factors, affecting immobilization, supports, coupling agents	Mechanisms	Advantages/ limitations
Adsorption	Cell Properties	Cell wall comp.	Electrostatic interactions between carrier and cell surface	Simple/ pH depended
		Charge		
		Age		
	Carrier Properties	Comp		
		Surface charges		
Surface area				
pH				
Entrapment	Agar	Entrapment		/Substrate diffusion /Gel disruption by phosphates
	Alginate			
	Pectate			
	Carrageenan	Free radical polymerization	/Toxicity	
	Plastic			
	Acrylamide			
Coupling	Isocyanate	Covalent bond formation		/Toxicity
	Amino silan			
	Glutaraldehyde			
	Carbodiimide			

이 강한 플라스틱 표면에 친수성을 부여하고 표면전하를 증가시켜 정전기적인 반발력을 감소시킴으로써 미생물 부착의 친화성(affinity)를 증가시킬 수 있는 방법으로 양이온(cation) 처리법을 도입[23,24]하여 미생물 부착 효율을 비교·고찰하였다. 여러 방법 중에서 넓은 pH 영역에서 비교적 높은 효율을 보인 polycation처리를 시도하였고, 담체와

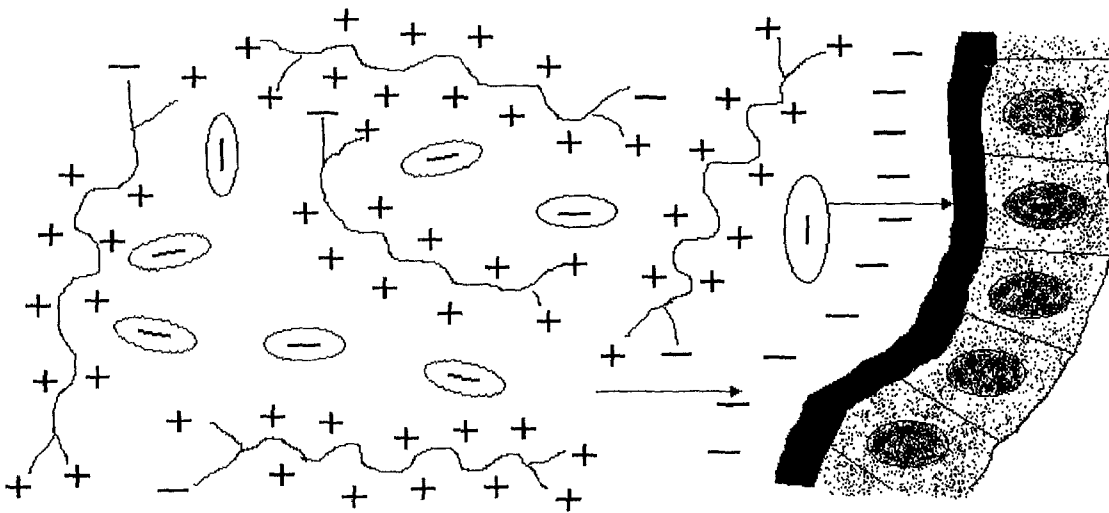
polycation사이의 강한 공유결합을 유도하기 위해 chemical etching을 이용하였다. 본 연구에서 도입한 chemical etching법은 담체 표면의 자유에너지, roughness, 공극율, 표면적 등을 동시에 증가시켜 미생물 부착에 유리한 조건을 제공하는 장점도 있다. 이 방법을 이용하여 담체와 polycation간의 amide결합을 유도하였고 처리된 담체를 이용하여 미생물 부착 실험을 수행하였다.

(6) 미생물 고정화에 미치는 고분자 양이온의 역할[25]

고분자 양이온은 식물성 바이러스의 부착 메카니즘에 주로 연구되어왔다. 1981년 Watts et al.[26]은 poly-L-ornithine을 재료로 선택했다. 그 바이러스와 양이온은 식물에 접종 되기 전에 10분 동안 같이 배양됐다. 그 바이러스는 담배 모자이크병의 바이러스였다. 이러한 처리는 식물 원형질로의 침투를 향상시키는 것으로 알려졌다. Fig.3-1-16은 이 메카니즘을 이해하기 쉽게 설명하고 있다. 이 아미노산은 뒤에 -d-diamino valerianic 산으로 불려진다. ornithine은 단백질 구조에는 관계없지만 우레아의 신진대사에는 중요한 역할을 한다고 알려졌다. 담배 모자이크병 바이러스는 음성 역할을 하는 반면, Polycation은 양성이고, Plasmolemma는 바이러스처럼 또한 음성 역할을 한다. 따라서 바이러스와 담체는 서로 반발한다. 이때, 양이온은 그것을 중화시키거나 정전기적 반발력을 상쇄시켜 바이러스의 흡착을 용이하게 해준다. 그렇게해서 바이러스는 plasmolemma에 유인될 것이다. 지금까지 연구자들은 최대효과를 이끌어 낼 수 있는 poly-L-ornithine과 바이러스의 최적 비율을 계산하였고, 최적 바이러스 전염 수준으로 이끌어 낼 수 있는 최적 비율도 계산하였다. 그것은 바이러스 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 당 polycation 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 인 것으로 나타났다. 이같은 현상은 Mycoplasma와 다른 박테리아에서도 관찰된다 (Pseudomonas, Klebsiella, Nessleriaceae, etc.). (Fig.3-1-16 참조)



A) a negatively charged microorganism will be repulsed by cells of the same charge



B) The massive cationic charge of the polycations neutralizes the weak anionic charge of the microorganism and the 'plaque' on the cellular membrane, thanks to these polycationic molecules...Virus, chlamydia, for example, are thus transported, adsorbed and may possibly penetrate the eukaryotic cells.

Fig. 3-1-16. 고분자 양이온의 역할.

나. 실험

(1) 고분자 담체 시편 제작

(가) 실험 준비물

미생물 담체로써 고분자 담체를 사용하기 위해서는 각 담체들의 물리화학적 성질을 조사하여야 하며, 특히 고분자 담체의 표면물성중 표면 전하의 성질을 바꾸는 화학적 전처리 과정이 필요하다. 이를 위해서 먼저 균일한 크기의 고분자 담체를 제작하여야 한다. 담체제작에 사용된 실험 장치로는 아래 그림의 Hot plate를 사용하여 압력과 온도를 조절하면서 균일한 두께의 담체를 제작하였다. 기타 필요한 준비물은 다음과 같다. 두꺼운 철판 2장, molder, 각종 고분자 시료, 석면 장갑, 칼, 폴리에스터 필름, 자, 제단기등이 필요하다. 사용된 고분자 시료들은 Table 3-1-10에 나열하였다.

(나) 실험 방법

- ① 시료를 선택하여 녹는점을 알아보고 그 온도 보다 약 30℃ 높은 온도로 제어판을 조작한다.
- ② 시료의 밀도와 molder의 두께를 고려하여 적당량의 시료를 준비한다.
- ③ molder위에 폴리에스터 필름을 충분히 덮을 수 있게 깔고 시료를 골고루 퍼놓는다.
- ④ 또다른 폴리에스터 필름을 잘라서 시료 위를 덮는다.
- ⑤ 시료별로 조작 온도에 도달하면 강철판 사이에 molder를 넣고 plate 사이에 집어넣는다.
- ⑥ 압축기로 서서히 하부의 plate를 이동시켜 압력을 가한다. 이때 너무 빨리 압력을 올릴 경우에는 열전달이 시료에 미처 전달되기 전에 작업을 중단하므로 시료가 충분히 녹지 않게 된다. 따라서 1회 압력을 올릴 때 약 3~5분 정도의 시간 간격을 두는 것이 좋다. 이때, 압력은 35,000 pound까지 올린다.
- ⑦ 제어판의 온도를 20℃로 고정하고 Hot Plate 그림의 공기 배출용 밸브를 조금 연 후 냉각수를 주입하여 약 20초후에 공기 배출용밸브를 닫고 다시 냉각수 밸브를 완전히 열어 충분히 냉각시킨다. 이때 온도를 상온까지 냉각하지 않으면 시판의 표면이 균일하지 않으므로 주의하여야 한다.
- ⑧ 완성된 시판은 이름표를 붙이고 가로 세로 1cm로 절단하여 시편제작을 완성한다.

Table 3-1-10. 사용된 고분자의 종류 및 고분자 시편 제작을 위한 조작온도.

고분자 종류	조작온도	고분자 종류	조작온도
LLDPE	170℃	PP	190℃
PVA	200℃	PU	210℃
LDPE	150℃	PS	150℃
PE+srarch (50:50)	150℃	HDPE	160℃
PVC(미지)	220℃	CPE (미지)	130℃

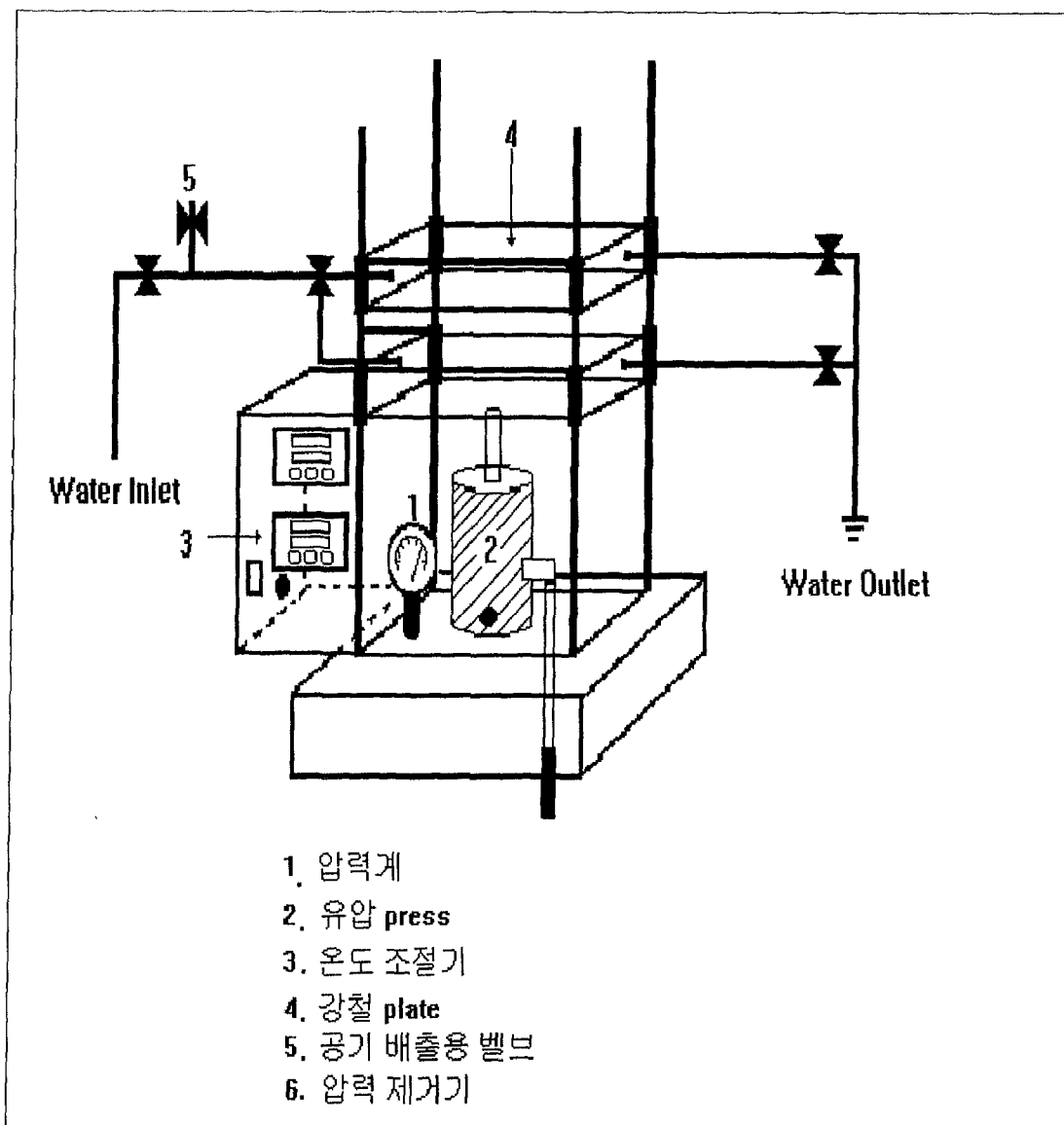


Fig. 3-1-17. 고분자 시편 제작용 HOT PLATE 장치도.

(2) 전처리를 위한 시료준비

(가) 10mM Ferric chloride 용액 제조

① 물리화학적 성질 및 양론계산

㉠ 물리화학적 성질

$FeCl_3$ 분자량 : 162.22 (mol wt)

화학적 물성 : photoengreving, 유기반응의 촉매, 산화제

㉡ 양론계산

시약: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Ferric chloride Hexahydrate)

시약의 분자량(M.W.) = $162.22 + 6 \times 18 = 270.22$ (g/mol)

시약 소요량 계산

10 mmol $FeCl_3$	1 mol	162.22g $FeCl_3$	270.22g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$
1000ml	1000mmol	1 mol $FeCl_3$	162.22g $FeCl_3$

= 0.0027022 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

㉢ 조제법: 10mM $FeCl_3$ 500ml중에는 0.0013511g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (1.3511 mg $FeCl_3 \cdot 6H_2O$)를 첨가하면 된다.

② 제조방법

㉠ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.0013511g을 저울(전자저울)로 측정하여 준비한다.

㉡ 400ml의 증류수를 500ml volumetric flask에 넣고 여기에 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 1.3511mg 을 넣어 녹인다.

㉢ 앞에서 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 녹인 용액에 추가로 물을 첨가하여 10mM Ferric Chloride 용액 500ml를 만든다.

㉣ 실제 조제시에는 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 1.3511mg 이 매우 소량이기 때문에 0.1 M 농축용액을 조제한후 500ml volumetric flask에서 희석시켜 사용하였다.

(나) 5% Polyethylenimine(PEI) 수용액

① 양론계산

㉠ 물리화학적 성질

시약: 30% PEI 수용액

시약의 분자량: M.W. (PEI)=70,000

㉡ 양론계산

30% (volume %)PEI 수용액으로부터 5% PEI수용액을 만드는 방법

$$\frac{30ml \text{ PEI}}{100ml \text{ 수용액}} = \frac{15}{50} \rightarrow \frac{15}{50+x} = \frac{5}{100} \rightarrow 1500=250+5x \rightarrow x=250ml$$

㉢ 제조법

30% PEI 50ml에 물 250ml를 첨가하면 5% PEI수용액 300ml를 얻는다.

② 제조방법

㉠ 500ml volumetric flask에 30% PEI 50ml를 넣는다.

㉡ 여기에 물 250ml를 첨가하여 강하게 흔들어 섞어준다.

(다) 10% trimethylamine(TMA) 수용액

① 양론계산

㉠ 물리화학적 성질

시약: 30% TMA 용액

㉡ 양론계산

30% TMA → 10% TMA

$$\frac{15}{50+x} = \frac{10}{100} \quad 1500 = 500 + 10x \quad x = 100$$

② 제조방법

㉠ 500ml volumetric flask에 30% TMA 50ml를 넣는다.

㉡ 여기에 물 100ml를 첨가하여 강하게 흔들어 섞어준다.

(라) PEI 처리용액(PEI 수용액 + TMA 용액) 조제법

- ① 5% PEI 수용액 150ml를 취하여 (다)번 용액이 들어있는 volumetric flask에 첨가한다.
- ② 강하게 흔들어서 섞어준다.

(마) Chromic Acid 용액 조제법

- ① 98% 황산 200g을 500ml 비이커에 넣는다.
(계산) $95.6 : 4.4 = 200 : x \rightarrow x = 90.205g$
- ② 9.205g $K_2Cr_2O_7$ 을 취하여 500ml 비이커에 조금씩 첨가하여 강하게 교반하며 녹인다.
- ③ Chromic Acid는 oxide acid로써 부식성이 매우 강하므로 다루는데 주의를 요한다.

(바) Chlorosulfonic Acid 용액 조제법

- ① 98% Chlorosulfonic acid 200g을 500ml 비이커에 넣는다.
- ② CCl_4 100g을 500ml 비이커에 첨가하여 Chlorosulfonic acid 처리 용액을 제조한다.
- ③ Chlorosulfonic Acid는 물과 반응하여 강한 폭발을 일으키므로 다루는데 주의를 요한다.
특히, 노출되었을 때 환연기(염소가스)를 발생하므로 hood에서 작업하여야 한다.

(3) 담체표면의 화학적 처리 실험

(가) 실험재료

고정화에 사용된 담체들은 고분자 담체들을 우선 사용하였고, 앞서의 담체 제조 방법에서 자세히 설명하였다. 앞서 설명된 담체들 이외에도 물에 잘 녹는 성질을 갖고 있는 PVA를 PP또는 PE등과 혼합(blending)하여 담체를 제작하려한다. 이와는 별도로 illite와 같은 토

양 무기물을 고분자와 혼합하여 담체를 제조하려 한다. 담체의 재질로는 앞서의 각종 고분자 물질들을 정사각형 모양(가로 × 세로 × 두께 = 1 cm × 1 cm × 2mm)으로 만들어 사용하였다.

(나) 담체 표면의 화학처리

① 담체표면의 전처리

- ㉠ 10mM ferric chloride 용액에 담체를 넣는다.
- ㉡ 30℃에서 3시간 동안 강하게 교반시킨다.
- ㉢ 담체를 꺼내어 증류수로 세척한다.
- ㉣ 1시간 동안 100~105 (110) ℃에서 건조시킨다.

② Polycation 처리

- ㉠ Chitosan 처리 용액은 1M acetic acid solution으로 0.5%(w/v) chitosan solution (pH 3.1)을 제조한다.
- ㉡ PEI 처리 용액은 5% PEI 수용액(pH 7)에 10% trimethylamine 용액을 같은 부피로 혼합하여 처리 용액을 제조한다.
- ㉢ 이 용액에 전처리된 담체를 넣는다.
- ㉣ 30℃에서 강한 교반하에 30시간 동안 반응시킨다.
- ㉤ 담체를 꺼내어 세척한다. 비이커에 2차 증류된 증류수를 넣고 핀셋으로 잡고 세척한다.
- ㉥ 세척후 1시간 동안 건조시킨다.

③ 담체 표면의 chemical etching

㉠ Chromic acid 처리는 담체를 처리 용액[K₂Cr₂O₇ : H₂SO₄ = 4.4 : 95.6]에 넣고 60~70℃를 유지하면서 교반하에 1시간 동안 반응시킨다. 반응 후 담체를 꺼내어 증류수로 세척한다. 담체의 Chromic Acid 처리시 일어나는 반응은 Fig.3-1-18 에 도시하였다.

㉡ Chlorosulfonic acid 처리는 처리 용액[ClSO₃H : CCl₄ = 2 : 1 (w/w)]에 담체를 넣고 실온에서 교반하에 4시간 동안 반응시켰다. 반응후 담체를 꺼내 증류수로 세척한다. 담체의

Chlorosulfonic Acid 처리시 일어나는 반응은 Fig.3-1-19에 도시하였다.

(4) 미생물 배양 및 세포수 측정 실험

(가) 배양용 배지의 합성

인공적인 환경 내에서 미생물을 성장시키는 것을 배양(cultivation)이라 한다. 한 종류의 미생물만 배양하는 것을 순수 배양(pure culture)이라 하며, 혼합 배양(mix culture)이란 두 종류 이상의 미생물을 같은 플레이트에서 배양하는 것이다.

천연배지(natural media)는 배지 성분 또는 작용을 정확히 고려하여 만들어지지 않고 경험을 바탕으로 사용한다. 천연배지에는 펩톤(peptone), 육즙(beef extract), 효모 추출물(yeast extract)등이 주로 사용된다. 고형 배지가 필요할 때는 젤라틴 또는 한천(agar)을 같이 넣어 만들 수 있다. 다음의 표는 전형적인 효모의 배지 성분을 나타낸다.

그 밖에 각각의 미생물의 성장 특성에 맞게 소량의 시약을 첨가해서 최적의 미생물 성장 조건을 만들어 준다.

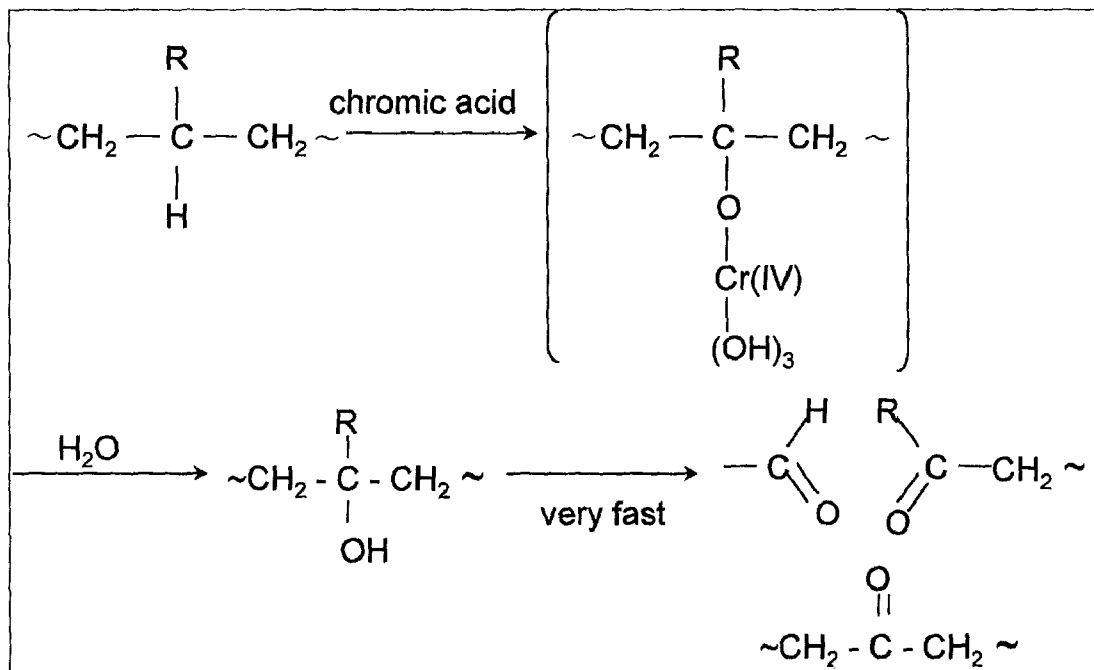


Fig. 3-1-18. 담체의 Chromic Acid 처리시 표면화학반응 Mechanism.

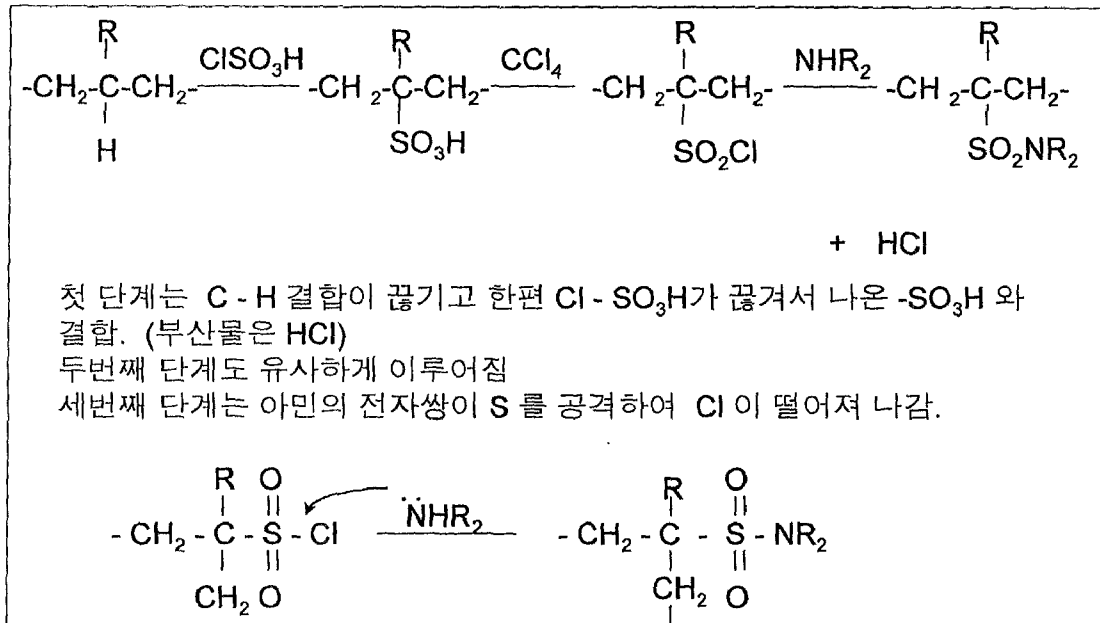


Fig. 3-1-19. 담체의 Chlorosulfonic Acid 처리시 표면화학반응 Mechanism.

Table 3-1-11. 전형적인 효모의 배지성분.

글루오코스	100g
yeast extract	8.5g
NH_4Cl	1.32g
MgSO_4	0.11g
CaCl_2	0.06
소포제	0.2ml
부피가 1l가 되게 물을 넣어 준다.	

(나) 멸균

준비된 배지는 배양액 내에 살고 있는 미생물을 제거하기 위하여 멸균한다. 가장 널리 쓰이는 멸균 방법은 수증기를 이용한 고압증기멸균법(Auto clave)이다. 각각의 배지 성분을 flask에 넣고 솜을 여러겹으로 얇게 펴서 삼각 플라스크를 막고 호일로 그 위를 덮는다.

그 후 Auto clave에서 121℃, 1atm하에서 20~30분간 멸균한다.

멸균 시간은 배지의 성격, 부피, 배양액의 형태에 따라 다르다. 예를 들어, 시험관 내의 액체 배지는 121℃에서 15~20분간 멸균한다. 이 때 두 물질 (글루오코스 + yeast extract) 을 혼합하여 멸균시에는 상호 '갈변현상'으로 인해 화학적 반응이 일어나 나쁜 성분이 발생하여 향후 발효기에서의 배양시 효율을 떨어뜨린다. 갈변 현상이라 함은 두 물질을 Auto clave에서 121℃, 1atm하에서 멸균할 때 배지의 색이 갈색으로 변하며 미생물 성장을 저해하는 화학 성분을 생성시키는 것을 말한다.

(다) 접종

접종이란 미생물 균주를 배양액 내에 식균(Seeding)하는 것이다. 접종하려는 미생물이 사용전에 Clean bench내부를 UV로 살균한 후 토치 램프나 알콜 램프를 켜고 백금선으로된 시료채취기나 루프(LOOP)로 Seeding한다. 미생물의 실험에서 가장 기본이 되는 것이 멸균이므로 항상 시료채취기를 알콜 램프로 가열하여 잔유 미생물을 모두 제거 해야한다.

(라) 배 양

- ① 최초 냉동 전조 방식으로 보관된 균주를 취해 배양액을 응고시킨 Plate에 단일 콜로니 스크래칭방식으로 식균한다.
- ② 어느정도 성장하면 다시 삼각 플라스크에 액상의 배지를 만들고 이 속에 다시 최초 Plate에 있는 콜로니를 취해 다시 식균한다.
- ③ 그후 10L의 Fermanter에 식균 한다. 이때 Fermanter는 멸균된 것을 사용하는데 Auto clave에서 멸균시 모든 입, 출구를 막고 air outlet만 열 어둔 후 솜과 호일로 싼 후 멸균한다.
- ④ 일정 시간이 지나면 생성물이 생기고 이를 분리, 정제후 모든 용기는 멸균후 보관한다.

(마) 세포 성장 측정

① 세포 성장 측정

어떠한 생물학적 계에서도 성장은 모든 화학적 구성요소들의 일정한 증가로 정의한다. 길

량의 증가가 반드시 성장이라고 하지는 못하는데, 이는 세포들이 그들의 글리코겐이나 폴리- β -히드록시부티레이트(poly- β -hydroxyrite)와 같은 저장성 생산물들로 인해 질량이 증가할 수 있기 때문이다.

균형잡힌 성장(balanced growth)은 단백질, DNA, RNA, 세포내의 물과 같은 모든 측정가능한 특성들이 배가됨과 더불어 세포 질량이 배가 되는 동안의 성장으로 정의한다. 즉, 균형잡힌 성장을 하는 배양에서는 일정한 화학조성을 유지한다. 박테리아는 그들에 적당한 배지에서 균형 잡힌 성장상태에 있다. 성장과정을 추적하기 위해 정량분석을 할 필요가 있다. 세포 성장은 세포수, 세포의 질량, 또는 세포 활성에 의해 측정 할 수 있다.

② 세포 반응속도

효소반응속도와는 달리, 세포반응속도는 여러 가지 복잡한 생화학적 반응과 화학적 반응, 그리고 다단계, 다성분을 포함하는 전달 현상을 수반한다. 성장하는 동안 새로운 세포와 오래된 세포의 불균일 혼합물은 연속적으로 변한다. 또한 물리적, 화학적 조건이 계속 변하는 배지 환경에 스스로 적응한다. 세포 성장에 있어서 수학적 모델링에는 여러 매개변수가 영향을 주어 실질적으로 수학적 해석을 성립시키기 어렵다. 따라서 세포 성분과 세포 집단에 관한 아래의 가정을 기초로 한다.

㉠ 세포는 세포질량, 세포수, 또한 단백질, DNA나 RNA의 농도와 같은 단일 성분에 의해 기술할 수 있다. 균형잡힌 성장에 대한 세포 무게의 배가는 세포 집단의 모든 다른 측정가능한 성질의 배가를 수반하기 때문에 이것은 균형잡힌 성장에 있어서는 잘 맞는다.

㉡ 세포집단은 배양을 통하여 일정하게 분포된다. 세포 현탁액은 균일한 용액으로서 간주될 수 있고, 세포의 불균일한 성질은 무시될 수 있다. 세포농도는 단위 부피당 건조 질량으로 표현할 수 있다.

세포에 대한 이러한 가정 이외에 배지는 단지 한 성분으로도 반응속도를 제한할 수 있도록 배합한다. 나머지 다른 성분들은 충분히 높은 농도로 존재하므로, 작은 변화는 반응속도에 영향을 주지 못한다. 또한, 발효조는 조절이 가능하므로 pH, 온도, 용존 산소농도와 같은 환경 매개변수들은 일정한 수준으로 유지 한다. 세포 성장 속도에 대한 수학적 모델링은 참고 문헌에서 소개한다.

③ 성장 곡선

신선한 멸균배지에 미생물을 접종하고 시간에 대한 세포수밀도를 측정하여 PLOT하면 아래의 그림과 같이 성장과 사멸의 여섯단계가 있다는 것을 알 수 있다.

정체기는 미생물집단의 성장은 사용가능한 영양분의 고갈이나 독성 대사물의 축적에 의해 제한을 받는다. 그 결과, 성장속도는 감소하고 결과적으로 성장은 정지한다. 지수함수형태의 성장기와 정체기 사이의 전이는 여러 세포성분들이 다른 속도로 합성되는 동안에 일어나는 불균형 성장기간이다. 결국 정체기에 있는 세포는 지수함수형태의 성장기에 있는 세포의 성분과는 다른 화학적 조성을 가진다. 위의 세포 성장 그래프에서 정지기가 주된 관심부분으로 고정화 담체에 미생물을 흡착실험을 할 때 세포수를 유지할 수 있기 때문에 세포수에 의한 매개 변수를 줄일 수 있다.

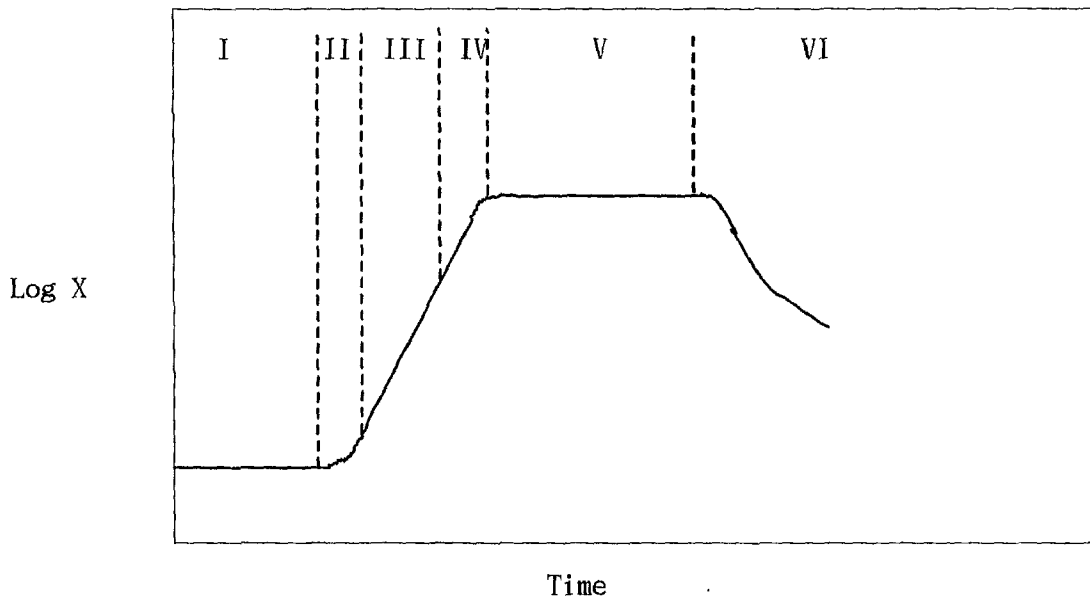


Fig. 3-1-20. 단세포 생물의 전형적인 성장곡선 (I)지연기 (II) 가속 성장기 (III)지수 성장기 (IV)감속 성장기 (V) 정지기 (VI) 사멸기.

(바) 세포수 측정(cell counting)

미생물의 생장은 이분법과 버팅에 의해 번식한다. 이분법은 개체가 2ⁿ으로 분할되는 것이고 버팅은 모계에서 가지처럼 조그만하게 자라서 그것이 또 하나의 개체를 이루는 것이다. cell counting의 방법에는 크게 4가지로 나눌수 있는데

① 평판 계수법: Plate에 Serial dillution method에 의해 cell counting하는 방법.

생세포는 분열이 가능하고 콜로니를 형성할 수 있는 세포로 정의한다. 평판 세포수 측정을 수행하는 두 가지 방법은 평판 살포방법(spread plate method)과 평판 주입방법(pour plate method)이 있다.

㉠ 평판 살포방법 :

i 시료를 Serial dilution method에 의해 희석한 후 시료를 0.1ml이하 부피로 취한다.

ii clean bench에서 렘프를 킨 다음 유리로 된 롤러를 불에 소독한 후 마이크로 피펫으로 취한 시료를 plate에 넣고 문질러 액체가 없어질 때까지 골고루 펴서 하루에서 이틀 동안 배양한다.

iii plate의 미생물 콜로니의 수를 세서 역으로 계산하여 cell counting하는 방법이다.

㉡ 평판 주입방법 :

i 시료를 녹인 상태의 하천배지와 혼합하여 멸균한 평판에 붓는다.

ii 배양한 후 plate의 미생물 콜로니의 수를 세서 역으로 계산하여 cell counting하는 방법으로 평판에 형성된 콜로니가 너무 많거나 너무 적을 때에는 다시 희석의 역순이나 희석을 통해 콜로니의 수를 조절한다.

② OD에 의한 cell counting: UV나 visible light의 산란 정도의 원리인 spectrophotometer로 살아있는 것과 죽은 모든 미생물의 농도를 알수 있다.

③ 현미경에 의한 cell counting: 한 세포군의 세포수는 특별한 수를 셀수 있도록 고안된 판에 놓고 세포를 측정하는 방법으로 액체 시료에서 세포수를 셀수 있는 판은 두 종류가 있다.

㉠ 헤모사이토미터(hemocytometer): 지름이 3 μm 또는 그 이상의 생물에 사용하는 혈구수 측정판

㉡ Petroff-Hausser 측정판: 박테리아 수를 세는데 사용

유리 슬라이더 표면에 정사각형의 격자가 표시되어 있다. 격자의 양쪽의 이랑은 일정한 거리로 표시되어 있는 커버 글라스로 덮여 있어 정사각형의 부피를 정확히 볼 수 있다. 세포수를 측정할 시료를 커버글라스 아래로 흐르게 하여 측정판을 채운다. 적당하게 희석될 수만 있다면 밀도가 높은 시료에 대해서도 측정 가능하다.

직접적인 수 측정법의 장점

- 최소의 장비가 필요하다.
- 결과가 신속하다.
- 미생물의 형태학적 특성을 관찰할 수 있다.

단점은 다음과 같다.

- 생세포와 사멸된 세포를 구분할 수 없다.
- 저밀도 시료에는 부적당하다.
- 작은 세포들은 현미경으로 관찰하기 어렵고 수를 셀 때 놓칠 수 있다.
- 실제 수를 세는 절차는 지루하고 때로는 심한 눈의 피로를 야기할 수 있다.
- 균사체와 같은 응집 특성이 높은 세포에는 부적당하다.

④ 특정 미생물에 대한 시약의 착색변화에 의해 cell counting하는 방법

- 시약을 사용해 농도에 따라 착색이 변하는 원리를 이용
- 필요한 시약이 너무 비싸므로 널리 쓰이지 않음.

보통 실험실 단위에서 가장 많이 쓰이는 평판 계수법으로 cell counting이 간편하면서도 정확한 data를 얻을 수 있다.

⑤ 담체 흡착 실험 및 cell mass 측정실험

㉞ 담체 흡착실험

용액에 담체를 넣고 강한 교반으로 표면을 전처리한 후에 미생물 고정화를 수행하였고 모든 실험에서 PP판은 사용전에 methanol로 세척하였으며 이 담체를 control로 간주하였다. 미생물 고정화 실험은 저장조에서 적응된 미생물을 침전 및 원심분리시킨 후 phosphate 완충용액에 재현탁시켰다. 이 때, 완충용액의 pH는 각각 6.2(chitosan 처리의 경우), 6.5(PEI 처리의 경우)이다. 세포 현탁액에 처리된 담체를 넣고 30℃, 100rpm에서 접촉시켰다. 전처리를 하지 않은 담체(control)에 대해서도 이 실험을 수행하여 처리효율을 비교하였다.

㉟ cell mass 측정실험

cell mass 분석방법은 담체에 부착된 미생물의 양을 측정하였다. 담체를 0.85%(w/v) NaCl

용액으로 세척하고 100~105℃에서 1시간 동안 건조시킨 후 50%(v/v) ethylene glycol 용액이나 0.5N NaOH 용액을 이용하여 부착된 세포를 탈착시켰다. 세포를 건조시킨 후 건조 무게를 측정하고 이를 담체의 단위표면적당 무게(g/m^2)로 환산하였다.

다. 결과 및 고찰

(1) 시편의 겉보기 특징

제작된 시편들을 앞서 기술한 화학적 전처리 과정을 통해 처리한 후 각각의 겉보기 특징들을 관찰하였다. 제작된 시편들은 종류별로 PP, HDPE, LDPE, LLDPE, PVA+PP(20% PVA), PVA+PP(40%), PVA+PP(60%), Greenpol, PP+Ilite (50%-Ilite), PVC 등으로 다양하지만, 우선 HDPE, LDPE, LLDPE, PVA+PP(20% PVA)에 관하여 겉보기 특징들을 관찰하여 아래의 표에 나타내었다.

(2) 물과 시편간의 친화도 측정.

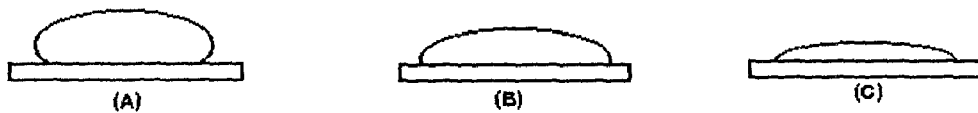


Fig. 3-1-21. 시편의 물과의 접촉각(contact angle).

각 시편에 스포이드로 물을 한 방울씩 떨어뜨려 물과 시편간의 친화성을 측정했다. 물과의 친화성의 정도는 위의 그림에서 보여주는 바와 같이 겉보기 접촉각(contact angle)을 관찰하였다. (A)는 물방울이 시편에 떨어뜨린 후 시간이 지나도 전혀 퍼지지 않고 그대로 유지하는 경우를 말하며, (B)는 서서히 사방으로 물이 퍼질 때, (C)는 물방울을 떨어뜨림과 동시에 퍼지는 경우를 그림으로 그린 것이다. 즉, (A), (B), (C)의 3가지로 시편과 물의 친화도 경향성을 관찰해 보았다. 물방울을 떨어뜨리고 시간은 30초동안의 경향성을 정리해 보면 다음과 같다.

(3) 담체 표면의 구조 변화

이 방법은 담체 표면에 강한 흡착을 하는 양이온 고분자(cationic polymer)가 음전하 표면과의 정전기적 인력을 증가시키는 원리를 이용하는 것이다. 또한 이 고분자는 흡착에 관여하지 않는 free cation site를 갖고 있으므로 이들에 의한 세포 표면의 음전하와 결합이 가능하다. 양이온 고분자 처리에 사용되는 chitosan과 PEI 는 고분자로서, monomer unit 에는 amine기(-NH₂)를 갖고 있다. 그리고 이들 amine기는 pH에 따라 -NH₃⁺의 형태로 존재하여 polycation을 형성하기 때문에 적정 pH에서 cation으로서의 특성이 아주 강하다. 본 연구에서는 이 중에서 PEI를 이용하여 담체표면을 전처리하였고 미생물 고정화 실험을 통해 그 효율을 비교하였다.

먼저 polycation을 30시간동안 각 담체들에 흡착시킨 후 6시간 동안 미생물의 고정화 실험을 행하였다. 부착된 미생물의 양은 아주 적었는데, 이는 polycation이 담체 표면에 약하게 흡착되어 세포와의 접촉이나 증류수로 세척하는 과정에서 많은 양이 탈착되었기 때문이라고 판단된다. 따라서 polycation을 담체 표면에 강하게 흡착시키기 위하여 polycation 흡착 이전에 담체 표면을 전처리 하였다. 전처리 방법으로는 처리강도가 오래 지속되는 chemical etching의 chromic acid와 chlorosulfonic acid를 사용하였다. 부착된 건조무게를 살펴보면 chromic acid로 전처리한 담체가 polycation을 처리한 담체의 경우에 비해 약 2배의 향상을 보이고 있으나 부착량은 상당히 작다. 이러한 현상은 반응 메카니즘과 IR 스펙트럼을 조사함으로써 알 수 있다.

Table 3-1-12. 시편의 겉보기 특징 관찰 결과

	HDPE	LDPE	LLDPE	PVA+PP(1:4)
Control	우유빛색깔에 아무런 무늬도 없음.	우유빛색깔에 아무런 무늬도 없으나, 표면이 매끄럽다.	우유빛색깔에 아무런 무늬도 없음.	연한 베이지색에 부분적으로 흰색 점이 분포해 있음.
PEI	우유빛색깔에 아무런 무늬도 없으나, Control 에 비해 표면이 매끄럽다.	우유빛색깔에 아무런 무늬도 없으나, Control에 비해 표면이 매끄럽다.	우유빛색깔에 아무런 무늬도 없음.	연한 베이지색에 부분적으로 흰색 점이 분포해 있고, 표면이 매끄럽다.
Chromic Acid	우유빛색깔에 아무런 무늬도 없음.	짙은 밤색으로 변색 되었음	우유빛색깔에 아무런 무늬도 없음.	연한 베이지색에 부분적으로 검은색점과 흰색 점이 분포해 있음.
Chromic Acid + PEI	우유빛색깔에 아무런 무늬도 없으나, Control 에 비해 표면이 매끄럽다.	Chromic Acid에 처리한 시판에 비해 짙은 밤색으로 표면이 매끄럽다.	우유빛색깔에 아무런 무늬도 없음.	엷은 노란색을 띠며 좀더 진한 노란색 점과 흰색 점들이 분포해 있음.
Chlorsulfonic Acid	검은색이 부분적으로 변색되었고, 검은색 줄무늬가 존재함.	짙은 검은색으로 변색되었고, 표면상의 변화는 없음.	짙은 검은색으로 변색되었고, 표면상의 변화는 없음.	검은색 점이 시판의 측면에 많이 분포해 있음.
Chlorsulfonic Acid + PEI	검은색이 부분적으로 변색되었고, 검은색 줄무늬가 존재하나, Chlorsulfonic Acid에 비해 표면이 약간 매끄럽다.	Chromic Acid에 처리한 시판에 비해 짙은 밤색으로 표면이 매끄럽고 좀더 광택을 띤다.	짙은 갈색으로 변색되었고, 표면상의 변화는 없음.	검 노란색의 반점이 시판의 측면에 분포해 있음.

Table 3-1-13. 각 시편의 물과의 친화도.

	HDPE	LDPE	LLDPE	PVA+PP(1:5)
Control	(A)	(A)	(A)	(A)
PEI	(A)	(A)	(A)	(A)
Chromic Acid	(A)	(B)	(A)	(C)
Chromic Acid + PEI	(A)	(A)	(A)	(A)
Chlorsulfonic Acid	(C)	(C)	(C)	(B)
Chlorsulfonic Acid + PEI	(C)	(C)	(C)	(B)

(4) 담체의 미생물 고정화율

(가) 분석방법

배지액이 다 만들어지면 화학적 에칭을 한 시편을 분석하기 위해 담체에 부착된 미생물의 양을 측정하였다. 앞의 배지 조성에 의해 1 l 를 기준으로 만들었다. 멸균된 삼각 플라스크에 300 ml의 배지를 취해 대상 미생물을 seeding 하고 shaker의 온도는 30℃, 교반 속도는 150회/min로 고정하였다. 그 후, 24시간동안 플라스크에서 배양 한 다음 6개의 플라스크에 배양액을 100ml씩 넣고 미생물 2000 μ l를 취해 접종하였다. 그 다음에 각 담체를 Methanol로 세척한 다음 약 64℃에서 건조시킨 후 이를 각 플라스크에 넣고, 24시간 동안 shaker에서 미생물을 배양하면서 흡착 시켰다. 배양후 담체를 꺼내 일정량의 증류수로 세척한 후 건조

시켰다. 이때 미생물을 methanol로 세척하는 이유는 미생물 고정화 전에 담체에 붙어 있는 불순물 혹은 지용성 수용성 물질과 먼지가 담체 고유의 무게를 증가시키는 결과를 초래하여 미생물에 의한 무게 변화가 미묘한 Dry cell weight 법에서 오차의 요인이 될 수 있기 때문이다. 건조 무게를 측정하고 이를 담체의 단위표면적당 무게(g/m^2)로 환산하였다.

(나) PE 담체에서 미생물 고정화율 비교 분석

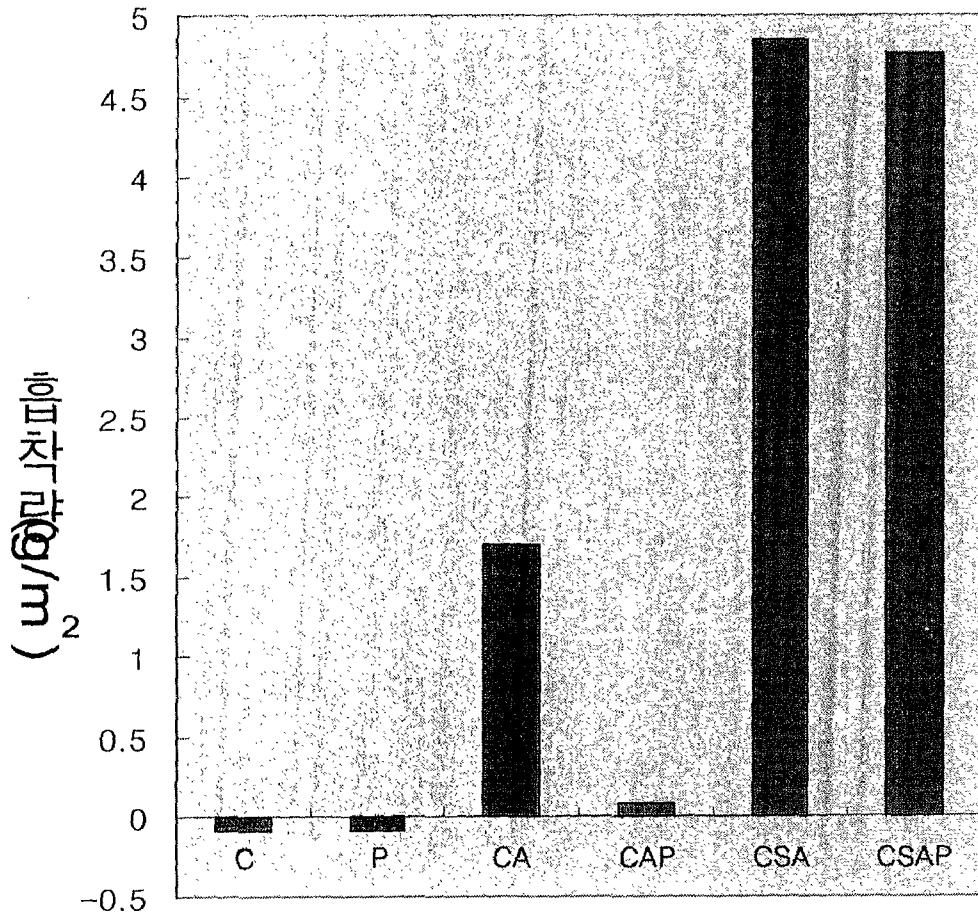
여러 가지 PE중에서 각각의 고정화된 미생물의 양을 Dry cell weight 측정법으로 분석해 본 결과 LDPE, LLDPE 의 흡착률이 큰 것으로 나타났다. 반면 HDPE에서는 높은 흡착률은 관찰되지 않았다. Fig. 3-1-22와 3-1-23에서 각각 여러 가지 종류의 LDPE와 LLDPE에서 미생물의 고정화율을 서로 비교하여 도시하고 있다. 고정화실험에 사용된 미생물은 앞서 기술된 *Pseudomonas .stutzeri* 이다. 먼저 LDPE에서 Chromic acid를 처리한 담체에서 LLDPE에 관찰된 것과는 달리 미생물 고정화 흡착량이 높게 나타난 것을 볼 수가 있다 (약 $1.7 g/m^2$). 또한 polycation 처리, Chromic acid 처리, Chlorosulfonic acid 처리중에서 Chlorosulfonic acid 만 처리한 경우(약 $4.8 g/m^2$)와 Chloro- sulfonic acid 와 PEI를 병행하여 처리한 경우(약 $4.7 g/m^2$)가 다른 담체들에 비해 보다 많은 흡착량을 보여준다. 특히 예상과는 달리 LDPE의 경우에는 산처리후 PEI처리가 미생물의 흡착에 큰 기여를 하지 않음을 알 수 있는데, 이는 특이한 현상이라고 할 수 있다. 정확한 data를 처리하기 위해서 Chlorosulfonic acid 와 PEI 처리한 담체 시판을 가지고 반복 실험한 결과 거의 같은 결과를 보여주었다. 물론 미생물 흡착실험에 있어서 균일한 조건으로 실험이 진행된다는 것이 매우 어렵다. 일정량의 배양액에 미생물을 flask culture 하에 seeding 한다고 할지라도 정확히 같은 수의 미생물이라고 볼 수 없다. 하지만 이러한 실험변수상의 오차를 최대한 줄이기 위해 반복실험을 한 결과 일정한 개연성을 관찰할 수 있었다. 따라서, LDPE의 경우 관찰된 결과에 의하면, 오히려 PEI가 미생물의 흡착을 저해하는 것으로 판단할 수 있다. IR 분석이나 다른 정량적인 표면구조 분석을 해보아야 하겠지만, 정성적인 해석으로는, 겉보기 관찰된 담체의 색깔과 etching의 정도로 볼 때, 다른 합성고분자들과는 달리 Chromic acid 처리 담체와 Chlorosulfonic acid 처리 담체 모두 화학적인 부식이 잘 이루어져 담체 표면의 본래의 성질이 hydrophilic하게 바뀌어 PEI의 친수성기가 담체측으로 부착되어 PEI 처리 담체의 경우에는 표면의 성질이 다시 소수성으로 변한 것으로 설명할 수 있다. 이를 정확히 규명하기 위해서는 별도의 분석실험이 추가되어야 할 것이다.

LLDPE의 경우는 먼저 담체의 겉보기 사진으로부터 알 수 있듯이 Chlorosulfonic acid에

의해서만 주로 부식이 이루어졌고, 미생물 흡착 실험 결과도 Chlorosulfonic acid 처리한 담체에만 상당한 미생물 흡착량이 측정되어 일치된 결과를 보여주고 있다. Chlorosulfonic acid 만 처리한 경우에는 약 1.3 g/m^2 의 흡착량을 나타냈고, PEI를 후처리한 경우에는 약 4 g/m^2 의 표면 흡착량을 나타냈다. 따라서, LLDPE의 경우는 후속적인 PEI처리가 미생물 흡착을 촉진하는 결과를 보여주고 있다. 특히 Chlorosulfonic acid + PEI처리된 LDPE 담체와 겔보기 비교를 통해서도 알 수 있듯이 그 색이 PEI처리 후 옅은 갈색으로 변하였고, 이는 PEI의 흡착이 LLDPE의 경우 LDPE보다 많음을 증명해 주며, 이렇게 흡착된 PEI가 미생물의 흡착에 크게 기여함을 알 수 있다.

PE이외도 PP를 화학적으로 표면처리하여 미생물 흡착실험을 한 결과 PE에 비하여 괄목할 만한 미생물 흡착량을 관찰할 수 없었다. PP 담체의 겔보기 관찰 결과, Chromic Acid 와 Chlorosulfonic Acid 처리시 상당한 표면 etching이 관찰되었다. 그러나, 산처리된 PP담체의 경우 겔보기 관찰과는 달리 표면의 화학적인 변화는 크지 않다고 알려져 있고, 특히 물의 접촉각을 측정하여 알 수 있는 습윤성 면에서 처리전과 처리후에 큰 변화가 없었던 것으로 미루어 PP담체의 표면처리는 합성고분자의 소수성을 감소시키지 못함을 알 수 있었다. 따라서, 괄목할 만한 미생물의 흡착량도 측정되지 않았다.

담체의 개발에 있어서 화학적 에칭에 의한 미생물 고정화율을 극대화시키는 방법 이외에 물리적으로 미세 기공을 만들어 표면적을 증가시키는 가공 방법을 병행한다면 보다 나은 미생물 고정화율을 얻을 수 있다고 본다. 이를 위하여 먼저 powder형태의 PP에 친수성의 PVA powder를 각각 1:4, 2:3, 3:2의 비율로 혼합하여 성형 가공한 뒤, 80°C 물에서 PVA를 제거하여 인위적으로 담체에 pore를 형성시켰다. 이렇게 만들어진 담체를 앞서의 5가지 독립된 처리 과정을 거쳐 표면처리를 하였다. 그러나 이 경우에도 본질적으로 담체는 PP matrix이므로 괄목할만한 미생물 흡착량은 관찰되지 않았다. 더욱이 내부의 pore로 인하여 담체의 기계적 강도가 떨어져 미생물 흡착실험시 파손되어 유실되는 담체가 많았다. 따라서, 흡착된 미생물의 건조무게를 정확히 측정할 수 없었다. 그러나 본 실험을 통하여 담체의 기공을 최적 상태로 형성시키기 위해서는 PVA와 PP powder를 2:3 비율로 혼합하는 것이 바람직하였다. 1:4의 경우에는 과량의 PP powder로 인하여 표면에 open pore 형성을 저해하였고, 3:2의 경우에는 과량의 PVA 용적으로 인하여 형성된 담체의 기계적 강도가 크게 떨어짐을 관찰하였다. PE의 경우에는 시료의 형태가 powder가 아닌 bead형태여서 PVA와 혼합하여 소성가공하기가 어려웠다.



담체의 종류

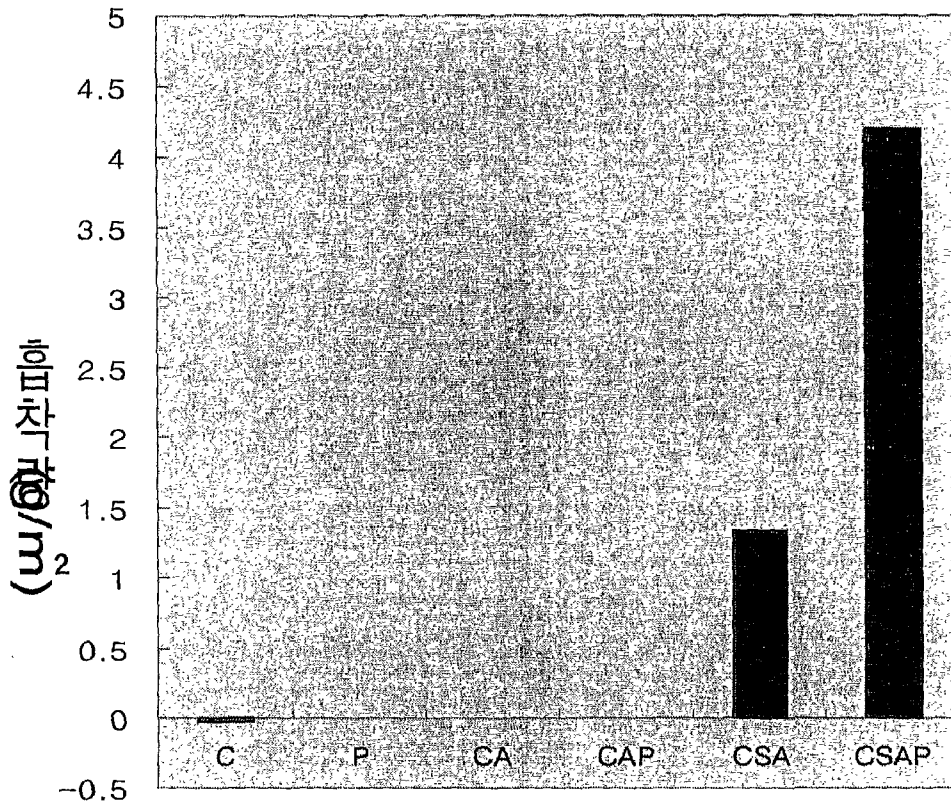
Fig. 3-1-22. 여러가지 LDPE 담체에 *Pseudomonas. stutzeri* 의 흡착량 비교.

C: Contrl, P: PEI treatment, CA: Chromic Acid treatment

CAP: Chromic Acid + PEI treatment

CSA: Chlorosulfonic Acid treatment

CSAP: Chlorosulfonic Acid + PEI treatment



담체의 종류

Fig. 3-1-23. 여러 가지 LLDPE담체에 *Pseudomonas. stutzeri* 의 흡착량 비교.

C: Contrl, P: PEI treatment, CA: Chromic Acid treatment

CAP: Chromic Acid + PEI treatment

CSA: Chlorosulfonic Acid treatment

CSAP: Chlorosulfonic Acid + PEI treatment

제 2 절 Pilot test를 통한 공정변수의 해석 및 최적제어방안 확보

1. 개요

21세기에 접어들어 인류의 관심사가 환경에 집중되면서 선진국들은 규제 오염물질을 증가시키고 배출허용치를 강화하였다. 그 중 미국은 1990 Clean Air Act Amendment로 VOCs가 주요한 대기 오염원으로 대두되면서 그의 유해성이 인식되었고 우리 나라도 1997년에 법으로 VOCs 규제를 제도화함으로써 효과적인 처리 방안들이 모색되고 있다[27-31].

VOCs는 탄소와 수소(C_xH_y)를 포함하고 있는 유기화합물로 물리적으로 대기중에서는 0.02psi 이상의 증기압을 갖거나 끓는점이 100°C 미만인 유기화합물로 쉽게 증발된다. 주로 도장, 인쇄, 세탁시설, 유기합성공업 및 석유정제공업 등에 사용되는 용제류에 많이 함유되어 있으며, 차량배기가스로도 발생하는 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등과 같은 방향족화합물들이나 양초의 원료가 되는 파라핀, 부탄이나 프로판과 같은 저비점연료 등 우리 생활주변에서 흔하게 사용되는 유기물질들이 대부분 VOCs에 포함되어 있다. 각각의 성분이나 대기중 반응형태에 따라 대류권 오존오염, 성층권, 오존층 파괴 및 지구온난화 등 지구환경파괴의 원인이 되고 있으며, 특히 대류권 오존오염은 산성비의 원인으로 삼림피해에도 영향을 준다. 또한 대기 중에서 질소화합물(NO_x)과 함께 광화학 반응에 참여하여 인체 및 동·식물에 유해한 오존 등 2차 오염 물질인 광화학 산화물(Photochemical Oxidants)을 형성하는 전구물질(Precursor)로 작용하여 각종 질병유발의 원인 및 발암물질 함유로 환경 및 건강에 영향을 끼치는 물질로 인식되고 있다[32].

생물여과공법은 1970년대부터 유럽(독일, 네덜란드)과 일본에서 개발적용되어 미국, 멕시코로 전파되었다. 대부분 악취(H_2S , NH_3) 처리에 이용되었던 이 공법은 그 적용범위가 점차 확대되어 VOCs 등 다양한 목적으로 적용가능하게 되었다[33-38]. 물리·화학적 처리 기술에 비해 이 공법이 갖는 장점은 농도($0\sim 6\text{g}/\text{m}^3$)가 낮고 배출량이 많은 배기가스중의 VOCs 및 악취를 처리하는데 매우 경제적이고 효과적이다[38]. 열적 소각 및 촉매 소각은 높은 시설비가 요구되며 많은 양의 연료가 공급되어야 하고 NO_x 와 같은 해로운 부산물을 생성시킨다. 또한 흡착은 활성탄과 같은 고가의 흡착제를 사용하며 재생과 폐기에 추가적인 비용이 필요하고 2차 오염물질을 생산한다. 이에 반해 생물여과공법은 상온·상압에서 운전되어 에너지 소모량이 적고 유지관리비도 적게 소모되어 경제적이고 환경친화적이기 때문에 상당한 이점을 갖고 있다[40-43]. 그래서 지난 20년간 폐가스를 생물학적으로 정화하기 위한 대체기술이 되었다[36].

생물여과공법은 생분해성 휘발성 유·무기 화합물을 함유하는 배기가스 처리를 유기성 충전

물에 고정화된 미생물을 이용하는 APC(Air Pollution Control) 기술이다[28]. 배기 가스로부터 오염물질을 제거하는데 있어 기체와 액체 사이의 물질전달을 위한 넓은 표면적을 제공할 수 있는 것은 고정층막 바이오필터이다. 바이오필터는 오염물질을 없애기 위해 흡수(absorption), 흡착(adsorption), 미생물분해(microbial degradation) 공정을 수반한다. 생물학적인 활성을 갖는 필터 층(layer)으로 오염된 공기가 흐르게 됨으로써 처리가 된다. 오염물질은 기체 상에서 퇴비, 이탄재 그리고 유·무기 담체와 같은 고체 입자 표면이나 표면에 고정화되어있는 생물막으로 전달되고 확산되어 생물막내의 미생물에 의하여 생물학적으로 산화된다.

바이오필터에서 발생하는 문제점으로는 첫째, 오랜 기간 운전과 과부하(overloaded)로 미생물이 많이 자라서 막히는(clog)현상이 발생하고 둘째, 부적절한 수분 함량 조절로 인하여 제거 속도가 감소되게 되고 셋째, 부적당한 pH 조절과 영양분 첨가 방법으로 제거 성능이 감퇴된다[44].

오랜 운전 기간 동안 높은 효율의 바이오필터는 담체의 수분함량, 온도, 영양분 첨가, pH의 환경 조건이 잘 조절되어야 한다[28]. 환경 조건에 따라 미생물 증식과 대사과정에서 생산되는 바이오매스는 계속 증가하여 축적된다. 바이오매스가 충전물의 공극에 과도하게 축적되면 채널링(channeling), 수두손실(head loss)이 생기고 제거율이 감소한다. 이런 막히는 현상(clogging)은 backwashing를 해주는 방식으로 해결할 수 있다. 이를 위해선 강한 충전재를 사용하여야 하고 유동화시키기 때문에 여러 장치가 요구된다. 과도하게 축적된 바이오매스를 산이나 염기성 용액으로 세척하여 제거할 수 있다. 알맞은 수분 조절은 바이오필터 성능에 있어 매우 중요하다. 수분량이 너무 많거나 적어도 제거 성능에 영향을 주게 된다. 너무 많으면 물질 전달 저항이 증가하게 되어 생물막 내로의 휘발성 유기 화합물 전달 속도가 줄어들고, 충전 층 내에 혐기성 영역이 생기게 된다. 너무 적으면 미생물의 활성을 감소시킨다. 알맞은 수분량이 실험적으로 각각의 필터 층 물질에 대해 결정된다 하더라도 실제로도 그 적정치를 유지하는 것은 어렵다. 건조는 보통 사용되는 퇴비나 이탄재 같은 담체에 특히 문제시되는데 소수성이고 다시 쉽게 수분을 흡수하여 원래 상태로 되지 못하기 때문이다. 영양분의 농도와 pH 조절에도 어려움이 있고 바이오필터 제거 성능에 영향을 끼친다. 또한 암모니아 첨가로 제거 성능의 향상을 보였고 영양분의 첨가는 제거율을 향상시킨다[28, 42].

보통 바이오필터에 사용되는 담체는 퇴비, 이탄재, 흙, 나무껍질, 톱밥 등이다[37]. 충전재는 구조, 공극율, 표면적, 흡수성, 경제성 등 기계적, 화학적 물리적, 생물학적 특징을 지니고 있어야 한다. 그러나 많이 사용되는 이탄재나 퇴비 같은 기존의 충전재에서 위에서 서술한 문제점들이 잘 관찰된다. 또한 천연 담체에서는 VOCs 제거에 있어 제거량에 한계를 보여주고 있다[28; 35]. 이런 문제점을 줄이기 위해 perlite나 폴리우레탄 폼(foam), 폴리스티렌 비드

(beads) 같은 bulking agent와 함께 섞어 사용되었다. 그리고 폴리우레탄 폼을 담체로 직접 사용하기도 하였다[44]. 망상형 폴리우레탄 폼은 높은 공극율과 표면적, 기공 크기, 낮은 밀도, 친수성을 가지고 있다[45].

압손이 적은 바이오필터는 반응기 설계에서부터 새로운 담체, 운전 전략 등 요인들이 유기적으로 성능을 발휘됨으로써 이루어진다. 이에 고효율 바이오필터를 제작하기 위해 설계 변수, 담체의 선정, 운전 변수, 환경 조건 등에 대한 연구를 수행하였다.

2. Biofilter performance measures

가. 제거율(Removal efficiency)

바이오필터 수행을 묘사하는데 제거율(removal efficiency)라는 용어를 사용한다.

$$R.E = 1 - \frac{C_{g.out}}{C_{g.in}} \quad (3-2-1)$$

여기서 $C_{g.in}$ 와 $C_{g.out}$ 는 오염물의 입출구 가스 흐름의 농도이다.

$$R.E = 1 - \exp(-\mu_1 \tau) \quad (3-2-2)$$

여기서 τ (h)는 바이오필터 내에서의 기상의 평균 잔류 시간이고 오염물 생분성과 관련된 μ_1 는 속도 상수이다. 미생물 분해 속도는 기상의 오염물 농도에 대하여 first-order이다. 생물여과법에 대한 중요한 설계 변수는 생물 분해 속도이고 바이오필터가 설계된다. 물질 전달과 최대 제거 속도 또한 중요한 인자로 고려된다. r 의 속도로 오염물을 분해하는 미생물의 바이오필터가 first-order kinetics이면,

$$r = \mu_1 C_g \quad (3-2-3)$$

여기서 $C_g(\text{gm}^{-3})$ 는 바이오필터 내의 기상 오염물 농도이다.

정상 상태에서 높이에 따른 오염물의 물질 수지는 다음과 같다.

$$F_g C_g \Big|_z - F_g C_g \Big|_{z+dz} = \mu_1 C_g \epsilon A dz \quad (3-2-4)$$

여기서 $F_g(m^3h^{-1})$ 는 기상 유속, $A(m^2)$ 는 바이오필터 단면적, ϵ 는 바이오필터 내의 기상이 차지하는 공극이다.

바이오필터 전체 높이 Z 에 대해서 적분을 하면

$$\frac{C_{g,out}}{C_{g,in}} = \exp\left(-\mu_1 \frac{\epsilon AZ}{F_g}\right) - \exp(-\mu_1 \tau) \quad (3-2-5)$$

이고, 여기서

$$\tau = \frac{\epsilon A dz}{F_g} \quad (3-2-6)$$

이다.

나. 부하량(Maximum load)

제거율(R.E, removal efficiency)는 어느 정도의 오염물이 제거되는지를 알 수 있는 척도는 아니다. 10 ppm 암모니아의 기체흐름에서 99%가 제거되는 것과 1000 ppm의 흐름에서 99%가 제거되는 것을 구별하면 분명히 후자가 같은 유속에서 더 많은 양을 제거할 수 있다. 입구 농도가 증가되면 분해 속도는 first-order에서 zero-order가 된다.(i.e. kinetics는 농도에 무관하게 된다.) R.E가 감소하게 되는 maximum load가 정의되어야한다. Maximum load에서 바이오필터 높이에 대한 오염물의 물질 수지는 다음과 같다.

$$F_g C_g |_z - F_g C_g |_{z+dz} = \mu_0 \epsilon A dz \quad (3-2-7)$$

여기서 $\mu_0(gm^{-3}h^{-1})$ 는 zeroth order 생분해 속도 상수이다. 변수 분리하여 적분하면

$$L = C_{g,in} - C_{g,out} = \mu_0 \frac{\epsilon A dz}{F_g} = \mu_0 \tau \quad (3-2-8)$$

R..E는 입구 농도에 의존한다.

$$R.E = 1 - \frac{C_{g,out}}{C_{g,in}} = \frac{\mu_0 \tau}{C_{g,in}} \quad (3-2-9)$$

다. 제거량(Elimination Capacity)

바이오필터 제거량(g/m³h)이 각 바이오필터에 대해 정의된다. 바이오필터 단위 담체 무게 당 오염물의 제거 속도이다.

$$E.C = \frac{(C_{Gi} - C_{Go}) \times Q}{V_f} \quad (3-2-10)$$

여기서 C_{Gi}, C_{Go}는 입출구 가스 농도이고, Q는 유량 V_f는 반응기 부피이다.

라. Thiele number

바이오필터의 효율을 알아보는데 바이오필름 내에서 오염물의 제거에 관한 확산/물질 전달에 대해 생분해의 상대적 중요성을 나타내주는 무차원 Thiele number ϕ 를 조사한다. First-order 분해 속도에서 Thiele number 는이다.

$$\phi = \sqrt{\frac{\mu_1 \delta^2}{D}} \quad (3-2-11)$$

여기서 δ (m)는 바이오필름의 두께이고 D(m²/h)는 바이오필름에서 오염물의 유효 확산 계수(effective diffusion coefficient)이다. δ 가 증가함에 따라 바이오필름은 확산에 제한을 받는다. 확산 제한 바이오필름은 단지 생분해 속도만 고려했을 때보다 더 긴 체류 시간이 필요하다. 효율적인 바이오필터의 운영을 위해서는 기사의 체류 시간 τ 가 기상으로부터 바이오필름으로 오염물의 물질 전달이 이루어지고 생분해 속도가 완전히 포화될 정도로 충분해야 한다. 그러나 최대 제거 속도에 도달할 만큼 길지 못하다. 공기 유량을 늘여 악취를 희석해 줌으로써 동일한 제거 속도와 제거율을 항상 얻지 못한다. 최대 제거량은 분해 속도가 지배적으로 zeroth order나 linear(C_g >> K)일 때 부하량이 증가하는 동안 도달된다. 이 영역에서 제거율은 증가된 유량 때문에 나빠진다. 낮은 농도(C_g << K)에서 분해 속도가 first order이면 제거율은 입구 농도에 무관하고 제거량은 농도에 따라 증가된다.

3. Pilot-scale biofilter 설치

가. 모듈러형 바이오필터

시스템 Scale-up 기술을 확립하기 위한 설계에 필요한 정보를 얻기 위해 pilot 규모의 바이오필터 장치를 설치하여 운전하였다. 장치는 고효율 모듈러 biofilter 시스템으로 압손을 최대한 줄일 수 있도록 제작하였다. 바이오필터의 처리할 수 있는 제거량은 유량 $100 \text{ m}^3/\text{min}$ 에 부하량 $1000\text{mg}/\text{m}^3$ 으로 장치 크기를 최대한 줄이고 90 %이상의 제거율을 얻을 수 있도록 운전 조건과 환경 조건, 그리고 여러 변수들의 영향을 알아보았다. 압력 손실은 공극율이 좋은 합성 담체를 충전하여 압력 강하를 50 mmAq 이하로 줄일 수게 하였다.

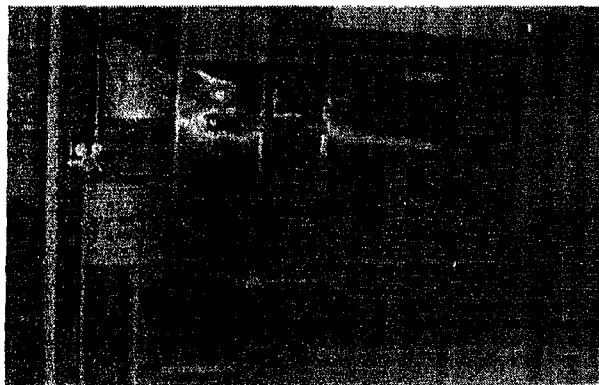
장치는 1 단형 반응기와 series-parallel type 반응기로 다단(4단) 모듈러 형태의 반응기를 구비하고 있다. 반응기는 stainless steel로 제작되었다. 반응기 크기는 높이 210 cm, 가로×세로 $48 \times 100 \text{ cm}$ 이고 습윤기는 높이 210, 가로×세로 $48 \times 100 \text{ cm}$ 이고, 가스 발생 장치, 유체 펌프 등 부속 장치로 구성된다. Fig. 3-2-1은 장치 사진을 나타낸다.



(a) 측면도



(b) 측면도



(c) 정면도

Fig. 3-2-1. Pilot-scale biofilter.

4. Lab-scale biofilter packed with various media.

Lab-scale 바이오필터 장치를 제작하여 여러 담체를 충전하여 운전 변수들에 대한 상호작용과 설계 변수를 알아보았다.

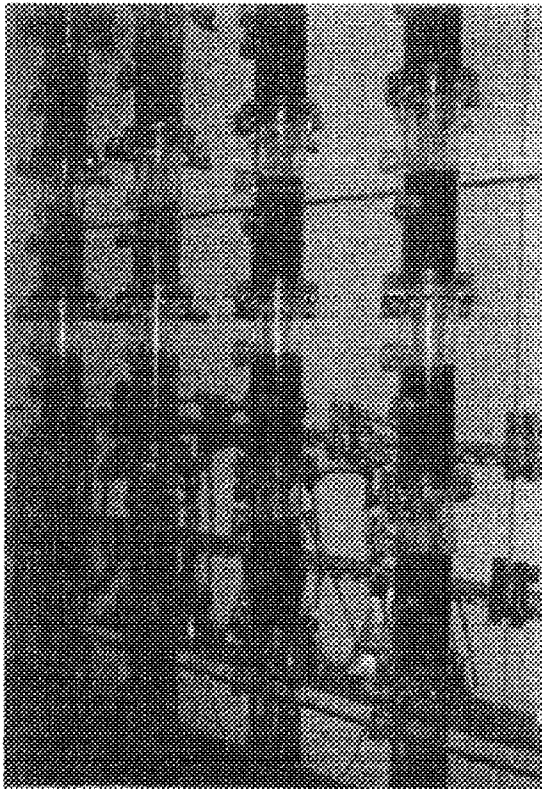
가. 재료 및 방법

실험에 사용된 미생물은 인바이오넷(주)로부터 제공받은 *Pseudomonas. Putida* type A을 이용하였다. 미생물은 4°C agar plate 에서 보관하였다. 미생물의 배양은 복합 배지와 합성 배지에서 이루어졌다. 복합 배지의 조성은 증류수 1ℓ에 Nutrient broth 8g을 넣어 pH를 7로 맞춘 것이며, 합성배지의 조성은 Talbe 3-2-1과 같다. 합성배지 제조시 함수 포도당과 Yeast extract는 다른 성분들과 분리하여 Autoclave에서 멸균한다. 이렇게 만들어진 배지에 미생물을 접종한 후 incubator에서 30°C로 진탕 배양하였다.

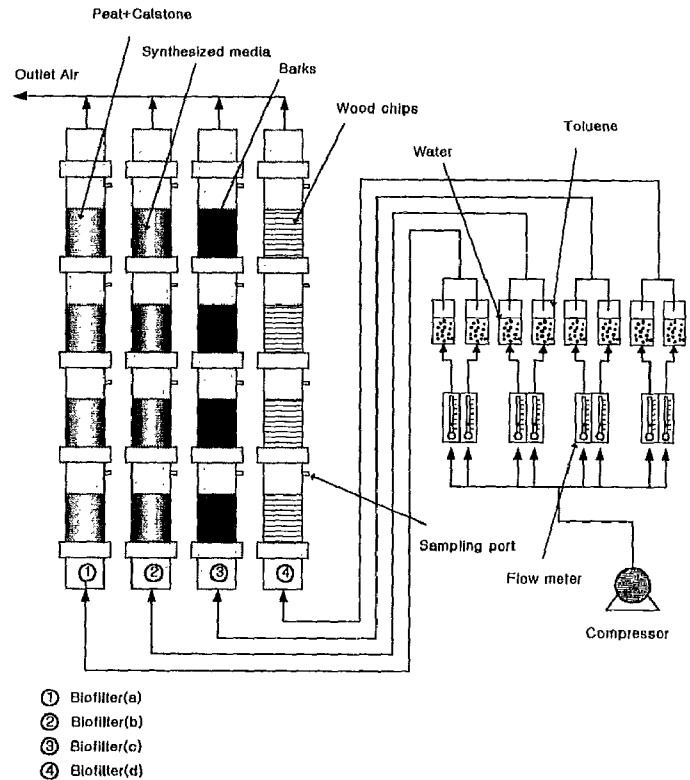
본 실험에 사용된 장치의 개략도를 Fig. 3-2-2로 나타냈다. 시스템은 크게 공기를 생산하는 컴프레서와 오염물질을 발생시키는 톨루엔 발생장치 그리고 실제적인 생물학적 분해가 수행되는 반응기로 구성되어 있다. 공기의 유량은 유량계에 의해 조절된다. 실험에 사용된 전체 반응기의 숫자는 4 개이며, 각 반응기는 4부분으로 나누어져 있다. 각 컬럼은 10.6cm 직경에 그 높이가 40cm인 아크릴로 제작되었다. 전체 바이오필터의 높이는 160cm이며, 각 바이오필터 컬럼의 내부에는 peat와 calstone(부피비 5:3) 혼합물, 합성담체(Synthesized media), barks, wood chips이 충전 되어있으며, 시료와 농도를 채취할 수 있도록 sampling port가 설치되어 있다. 바이오필터에 충전 되어있는 충전층의 높이는 108cm이며 그 부피는 $9.525 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 이다. 각 컬럼의 하단은 5mm의 구멍이 5mm간격으로 만들어져 있다. 유입되는 톨루엔의 농도를 조절하기 위하여 톨루엔이 채워져 있는 용기와 적당한 수분을 공급하기 위하여 물이 채워져 있는 용기를 통하여 공기가 흐르게 되고, 각 column의 압력을 측정하기 위하여 물이 채워진 마노미터를 설치하였다.

Table 3-2-1. Culture of *Pseudomonas putida*.

	농도 (g/L)	Stock solution
Glucose	1.1	
yeast extract	1	
Ammonium chloride(NH ₄ Cl)	0.1	0.1g
Magnesium sulfate (MgSO ₄ ·7H ₂ O)	0.05	0.5ml
Ferrous sulfate (FeSO ₄ · 7H ₂ O)	0.0005	100μl
Manganese sulfate (MnSO ₄ · H ₂ O)	0.005	50μl
Calcium chloride (CaCl ₂)	0.00375	75μl
0.1M phosphate buffer(pH=7)	18ml	



(a) 장치사진



(b) 장치 그림

Fig. 3-2-2. Experimental equipment.

실험에 사용할 대상담체(peat+calstone, synthesized media, barks, wood chips)를 바이오필터에 충전하기 전에 각 담체를 oven에서 완전히 건조시켰다. 건조된 담체들은 Autoclave에서 121°C, 1atm 하에서 25분간 멸균하는 방식으로 기존 담체에 존재하는 미생물을 제거하였다. 미생물 *Pseudomonas. Putida* type A를 배양한 배양액을 각 충전제에 잘 혼합하여 접종하였다. 미생물로 접종된 충전제들은 각 바이오필터에 임의로 충전하였다.

컴퓨터로부터 생성되는 공기는 반응기로 유입되기 전에 두개로 나누어지게 된다. 첫 번째 흐름은 반응기내에 적당한 수분을 유지할 수 있도록 습윤기를 통과하여 흐르고, 두 번째 흐름은 원하는 톨루엔 농도를 만들기 위하여 톨루엔이 채워져 있는 플라스크를 통하여 흐르게 된

다. 최종적으로 두 공기흐름은 반응기에 주입되기 전에 완전히 혼합되어 반응기로 유입된다. 한편 각 각의 공기흐름은 유량계를 사용하여 조절하였다. 반응기로 유입되는 농도는 일정한 유속에서 스텝 펄스로 주입하였고, 출구의 농도가 일정하게 되면 정상상태로 간주하여 다시 농도를 증가시키는 방식으로 실험을 수행하였다

본 실험은 유량 5~10 l/min(0.3~0.6m³/hr), 가스의 체류시간 1~2min 그리고 입구 톨루엔 농도범위 0.4~1.2g/m³에서 190일 이상 운전하였으며, Table 3-2-2에 요약 정리하였다.

Table 3-2-2. Design and Operation Parameters.

Parameters	Values
height of the packing	108 cm
diameter of column	10.6 cm
gas flow rate	0.3~0.6 m ³ /h
temperature	25~30 °C
pressure drop	0~0.543 cm of H ₂ O
Toluene concentration	0.411~1.233g/m ³
humidity of packing material	10~71%

실험에 사용된 톨루엔의 농도는 portable Gas-TEC(Flame Ionization Monitor Type 47674. Telegan Gas Monitoring Ltd., West Sussex, England) 검출기를 사용하여 측정하였다. 바이오 필터의 온도는 높은 미생물활성을 유지하기 위하여 25°C~30°C를 유지하였으며, compaction에 의한 바이오필터의 압력강하를 피하기 위하여 전체 반응기 컬럼을 4개의 단으로 구성하였다. 압력강하는 물이 채워진 마노미터를 이용하여 측정하였다. 충전물의 수분함량은 충전 담체를 sampling port로부터 채취하여 105°C 오븐에서 8시간이상 건조 시켜 건조 전/후의 무게차를

퍼센트형태로 측정하였다. 미생물의 숫자를 측정하기 위하여 시료 1g을 sampling port로부터 채취하고 9ml증류수에 혼합하여 불텍싱한 후 균질화 된 시료용액 0.1ml를 0.9ml증류수가 채워져 있는 Effen tube에 혼합하여 희석하였다. 이러한 방법으로 희석된 용액 0.1ml을 MB broth Agar plate에 도말 하여 배양기에서 약 3일간 배양한 후 그 미생물군의 숫자를 세어 미생물의 농도를 측정하였다.

나. 결과 및 토론

본 실험에서는 여러 가지 바이오필터 충진제에 따라, 톨루엔으로 오염된 공기로부터 톨루엔을 제거하는 실험으로써, 실험실 규모의 바이오필터 장치에서의 거동을 하여 관찰하였다. 실험에 의한 결과 값은 두 가지 방법으로 분석하였다. 첫째로 측정되고 계산된 변수들을 바이오필터 함수의 개발과 톨루엔 농도 변화에 따른 바이오필터에서 일어나는 현상을 보여주기 위해 시간에 대해 나타내었다. 둘째로 제거량 (elimination capacity) 그리고 제거율 (removal efficiency)을 오염물질의 유입량에 대한 함수로 표현하였다. 바이오필터에 영향을 주는 조작 변수는 공기의 유속, 압력강하, 온도이며, 미생물의 양은 실험이 끝난 후 담체를 sampling 하여 측정하였다.

입구의 공기유속은 프로세스에서 중요한 수력학적 변수 중에 하나이다. 왜냐하면 이것은 바이오필터 충진층 안에서 흐름체계를 조절하고 시간에 대하여 처리되는 오염물질의 양을 측정할 수 있기 때문이다. 공기유속의 변화는 시스템의 동적 응답을 측정하기 위해 연구되었다. 그리고 응답은 충진층의 물리적 성질(흡착특성)과 직접적으로 관계 되어있다.

우리는 이러한 유용한 실험 결과로부터 생물학적분해 공정을 좀더 쉽게 이해할 수 있다.

(1) 제거율 (Removal efficiency)

Fig. 3-2-2, 3-2-4는 유입유량 5 l/min에서 모든 바이오필터의 운전시간에 따른 제거율을 나타냈다. 초기 운전기간 20일 이전까지 모든 바이오필터에서 제거율이 20일째 이후의 제거율보다 낮게 나타났다. 이 기간동안 바이오필터의 필터층은 눈으로 보아도 알 수 있을 정도로 건조되고 있는 것이 발견되었으며, 수분함량을 측정한 결과 바이오필터(a)를 제외한 모든 시스템에서 초기 50%보다 매우 낮은 수분함량을 나타냈다(Table 3-2-3). 따라서 각 바이오필터에 수분을 상단으로부터 1000ml첨가한 후 제거율을 측정한 결과 모든 바이오필터 시스템에서 제거율이 상승하였다. 또한 200ppm (0.82g/m³)영역에서, 수분함량이 감소함에 따라 제거율이 함께 감소하는 것을 볼 수 있었다. 그러나 충진제에 수분을 증가시킴으로써, 바이오필터의 제

거울이 상승하는 것이 관찰되었다. 한편 Fig. 3-2-3의 바이오필터(a)의 운전초기 제거율이 80%에서 40%까지 감소하다가 운전시간 12일경에 80%로 증가하는 것을 관찰 할 수 있다. 이는 그 기간동안 미생물이 새로운 환경에 적응하는 순치기간 이라고 사료되며, 충진제에 톨루엔이 흡착하면서 나타난 결과이다. 이러한 거동은 Fig. 3-2-4에 바이오필터(c), (d)에서도 관찰되었다. 그러나 Fig. 3-2-3의 바이오필터(b)는 그와 같은 거동을 나타내지 않았다. Fig. 3-2-4의 100ppm ($0.41\text{g}/\text{m}^3$) 영역의 정상상태 제거율과 200ppm ($0.82\text{g}/\text{m}^3$) 영역의 정상상태 제거율이 거의 유사한 값을 유지하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 100ppm 영역에서 각 바이오필터의 미생물이 완전히 활성화되지 않았기 때문에 이와 같은 결과를 보인 것으로 사료된다.

각 바이오필터의 유입농도에 따른 제거율을 Fig. 3-2-5, 3-2-6, 3-2-7, 3-2-8로 나타냈다. Fig. 3-2-5에서 유입유량 $5\text{ l}/\text{min}$ 에서 바이오필터(a)의 제거율은, 일반적인 바이오필터의 제거율 거동을 보여주고 있다. 그러나 Fig. 3-2-7, 3-2-8의 바이오필터 (c), (d)는 유량 $5\text{ l}/\text{min}$ 에서 유입톨루엔 농도 $0.81\text{g}/\text{m}^3$ (200ppm)의 제거율이 유입톨루엔 농도 $0.4\text{g}/\text{m}^3$ (100ppm)에서 보다 낮게 나타나고 매우 불규칙한 형태를 이루는데, 이것은 앞에서 언급하였듯이 필터 층의 수분이 낮거나, 미생물의 활성이 완전하지 않기 때문에 나타나는 현상이라 사료된다. 한편 바이오필터(b)를 제외한 모든 바이오필터에서, 유입유량이 $10\text{ l}/\text{min}$ 일 때, 유입톨루엔 농도 $0.81\text{g}/\text{m}^3$ (200ppm)의 제거율이 유입톨루엔 농도 $0.4\text{g}/\text{m}^3$ (100ppm)의 제거율보다 낮거나 동일함을 보이고 있다. 이는 유량을 증가시키면서 바이오필터 층의 수분함량이, 유량 $5\text{ l}/\text{min}$ 에서 보다 빠르게 증가하여, 건조영역이 발생되고, compaction에 의하여 channeling이 발생하였기 때문에 나타난 결과라 사료된다. 즉 바이오필터 운전자가 수분함량의 감소를 감지하는 속도에 비하여 더욱 빠르게 수분함량이 감소하였기 때문에 미처 적당한 수분함량을 유지할 수 없었던 것으로 사료된다.

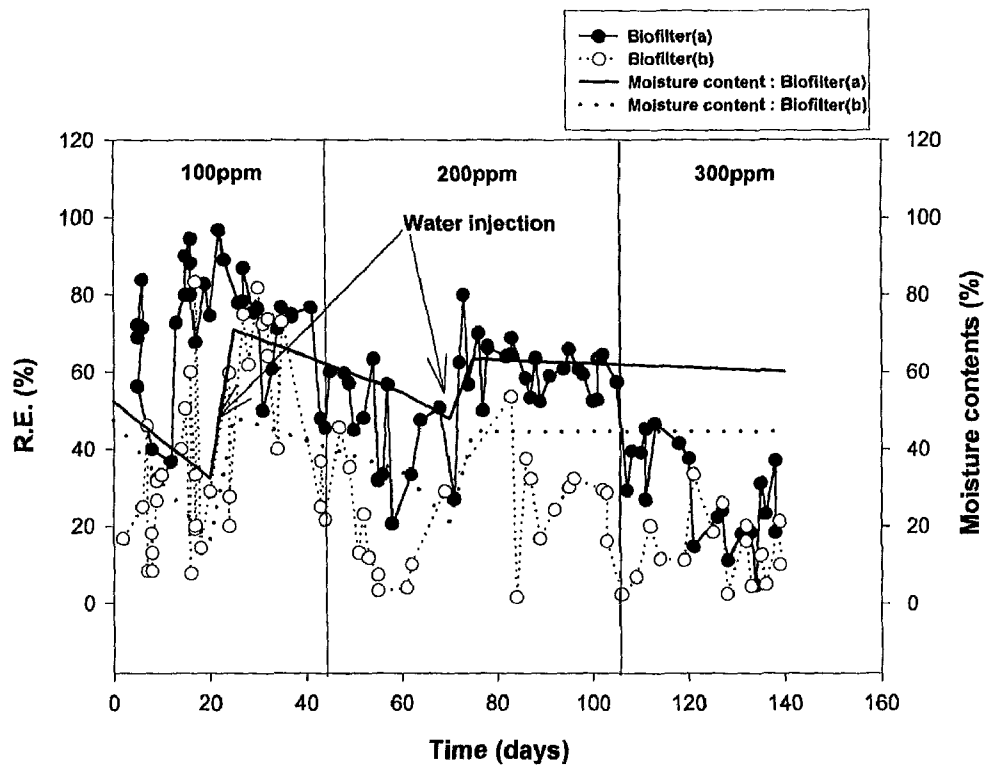


Fig. 3-2-3. Removal efficiency and Moisture contents versus time on biofilter(a), biofilter(b) at flow rate 5 l/min.

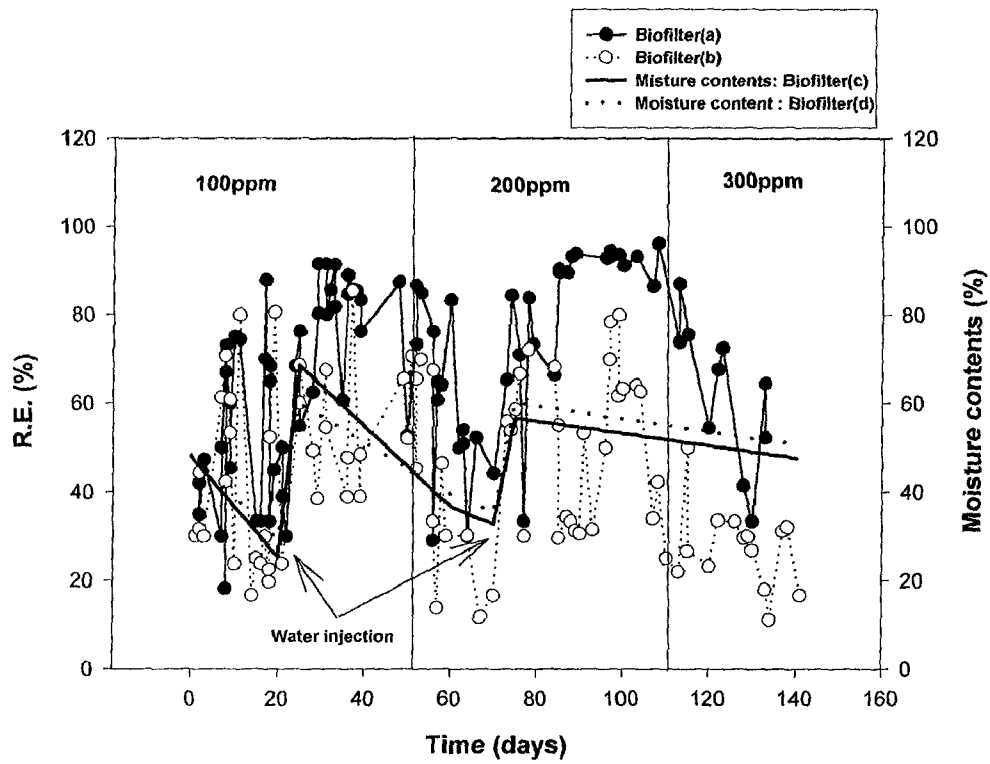


Fig. 3-2-4. Removal efficiency and Moisture contents versus time on biofilter(c), biofilter(d) at flow rate 5 l/min.

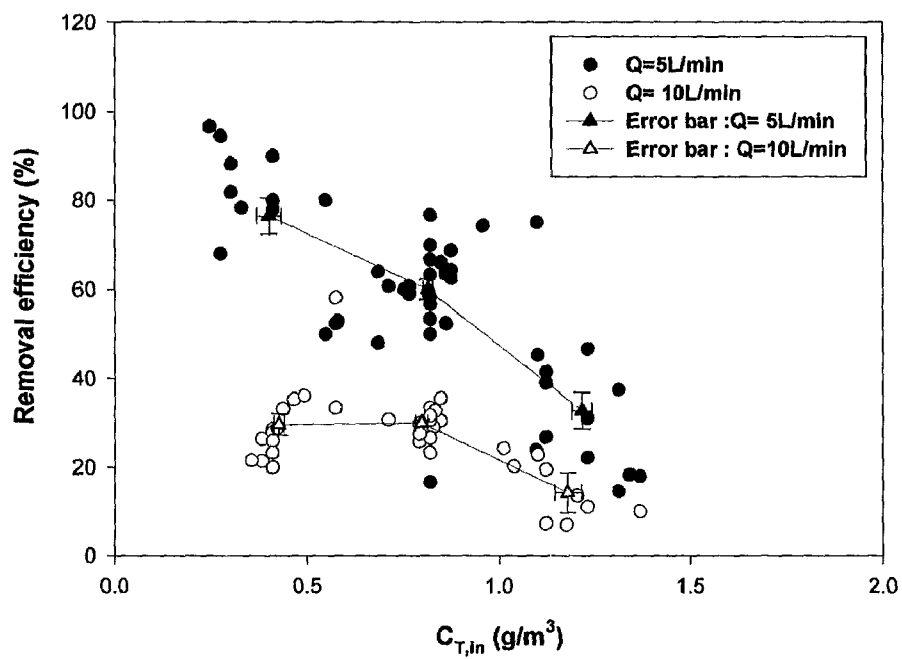


Fig. 3-2-5. Removal efficiency of biofilter(a) with respect to inlet concentration of toluene.

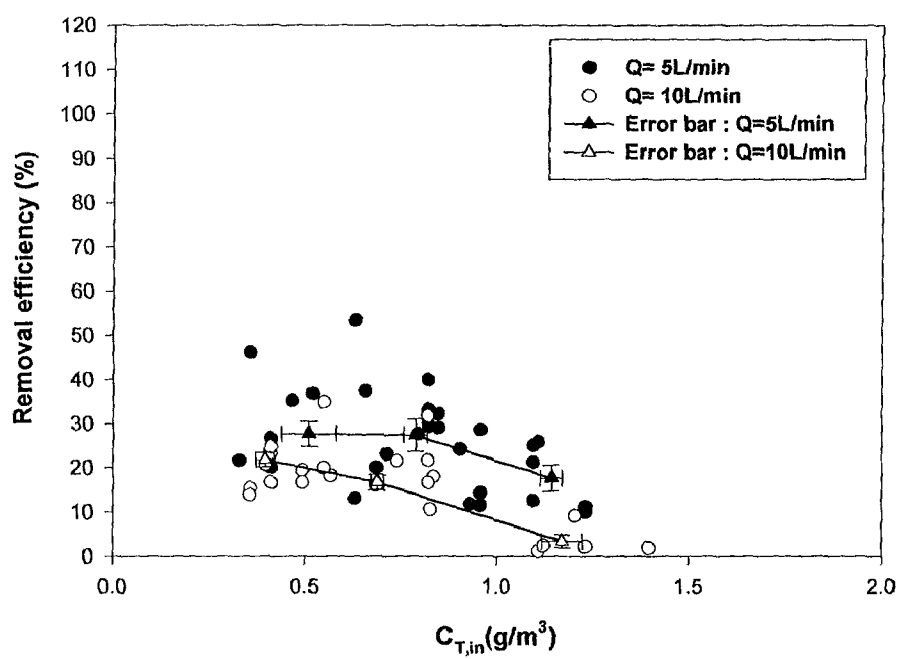


Fig. 3-2-6. Removal efficiency of biofilter(b) with respect to inlet concentration of toluene.

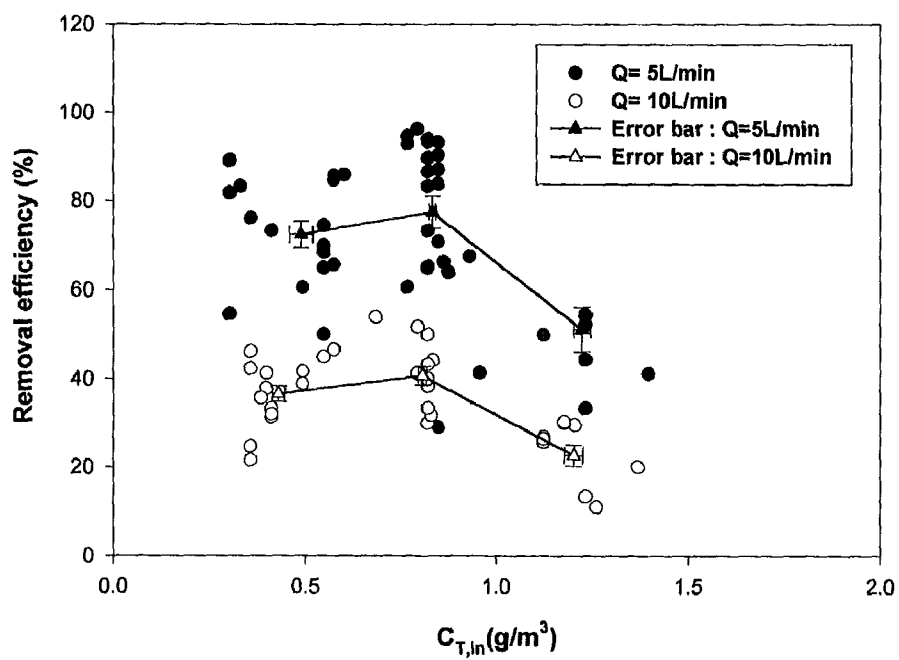


Fig. 3-2-7. Removal efficiency of biofilter(c) with respect to inlet concentration of toluene.

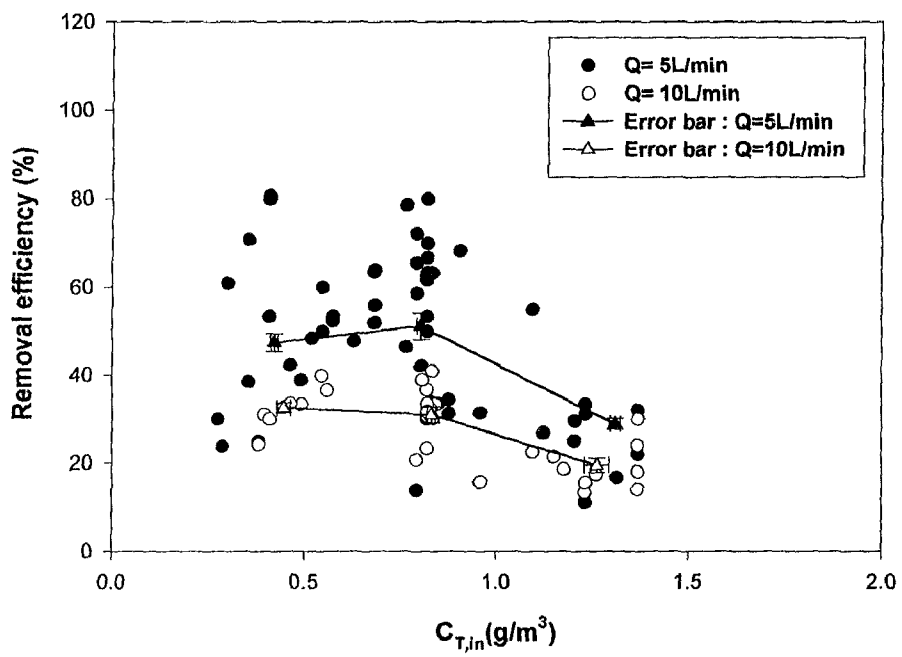


Fig. 3-2-8. Removal efficiency of biofilter(d) with respect to inlet concentration of toluene.

(2) 제거량(Elimination capacity)

제거량은 오염물의 유입량 및 제거율과 연관되어 있기 때문에 바이오필터 설계시 고려해야 할 가장 중요한 변수로 취급되고 있다[27]. 바이오필터의 최대 제거량은 충전재에 존재하는 VOC-산화 미생물의 활성과 미생물의 밀도에 의존한다. 미생물의 숫자와 활성은 온도, 수분함량, 영양분 그리고 역제기질과 같은 시스템의 운전조건과 밀접하게 연관되어 있다. Diks 와 Ottengraf 에 의해 제거량을 표현할 수 있는 다양한 표현식들이 보고된 바 있다[30].

모든 바이오필터 시스템에서 유입톨루엔량과 제거량 사이의 상관관계를 Fig. 3-2-9, 3-2-10, 3-2-11, 3-2-12로 제시하였다. 모든 바이오필터에서 유입 톨루엔량이 증가할수록 제거량도 증가하는 것을 나타냈다. 이러한 현상은, 공기흐름에 존재하는 톨루엔의 농도구배가 증가하면서, 더욱 많은 양의 톨루엔이 기상에서 생물막으로 전달되기 때문이다. 한편 모든 바이오필터 시스템에서 제거량은 매우 산개한 형태로 나타나게 되는데, 이는 바이오필터 거동이 여러 가지 환경변화(온도, 유량, 미생물, 수분함량 등)에 영향을 받기 때문이며 이러한 이유로 정확한 바이오필터 거동을 유지하는 것이 어렵다. 이러한 결과로부터 바이오필터 (c)의 제거량이 유입톨루엔량 $40\text{g}/\text{m}^3\text{hr}$ 에서 최대 $30\text{g}/\text{m}^3\text{hr}$ 로써, 가장 좋은 성능을 보이는 것으로 나타났다.

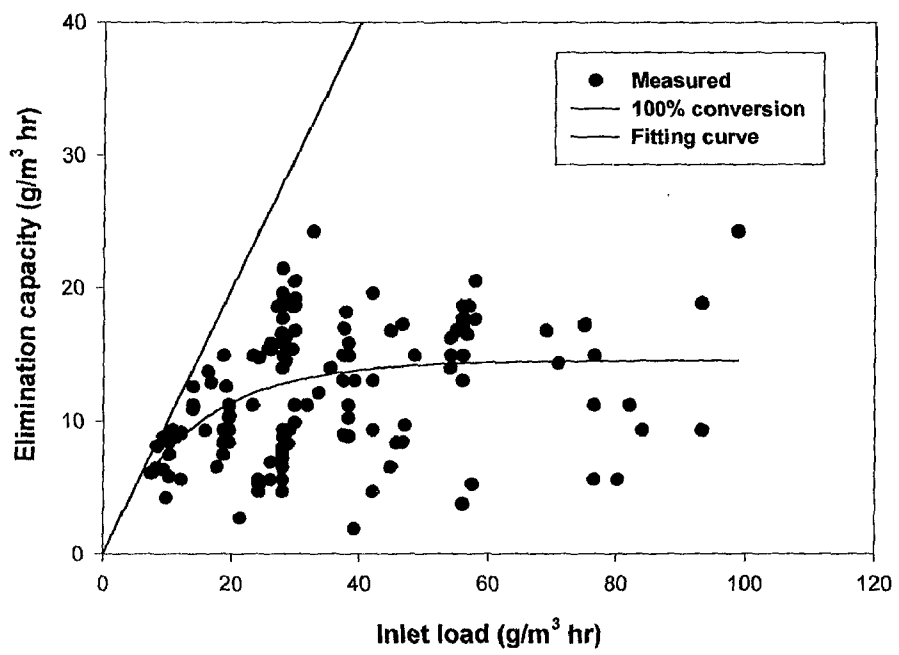


Fig. 3-2-9. Elimination capacity versus inlet load on biofilter(a).

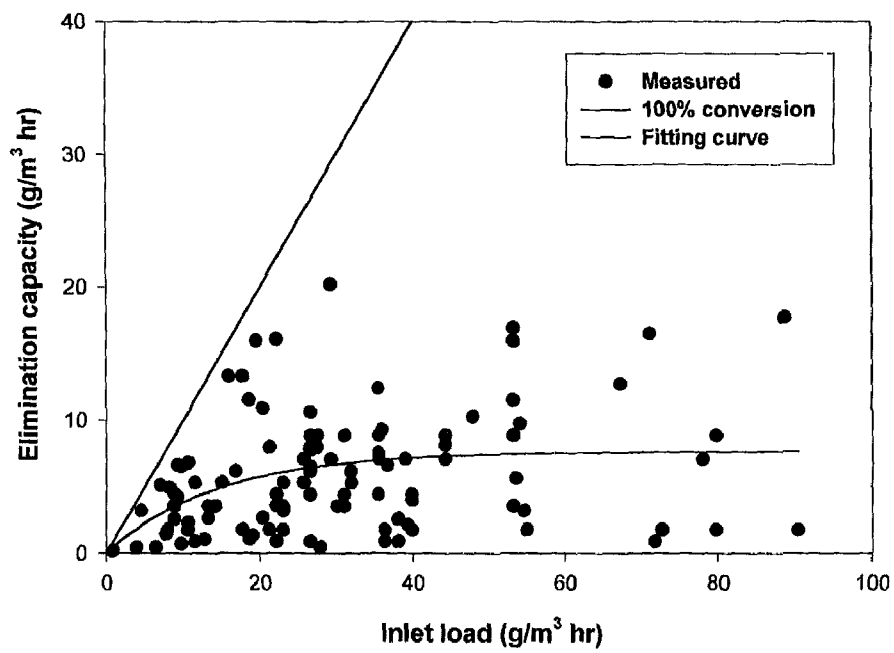


Fig.3-2-10. Elimination capacity versus inlet load on biofilter(b).

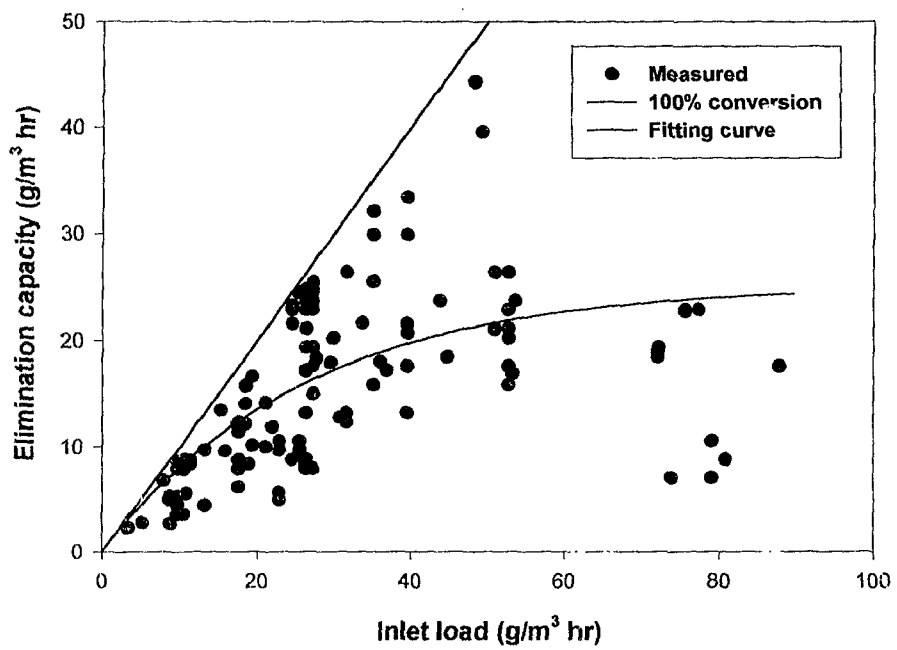


Fig. 3-2-11. Elimination capacity versus inlet load on biofilter(c).

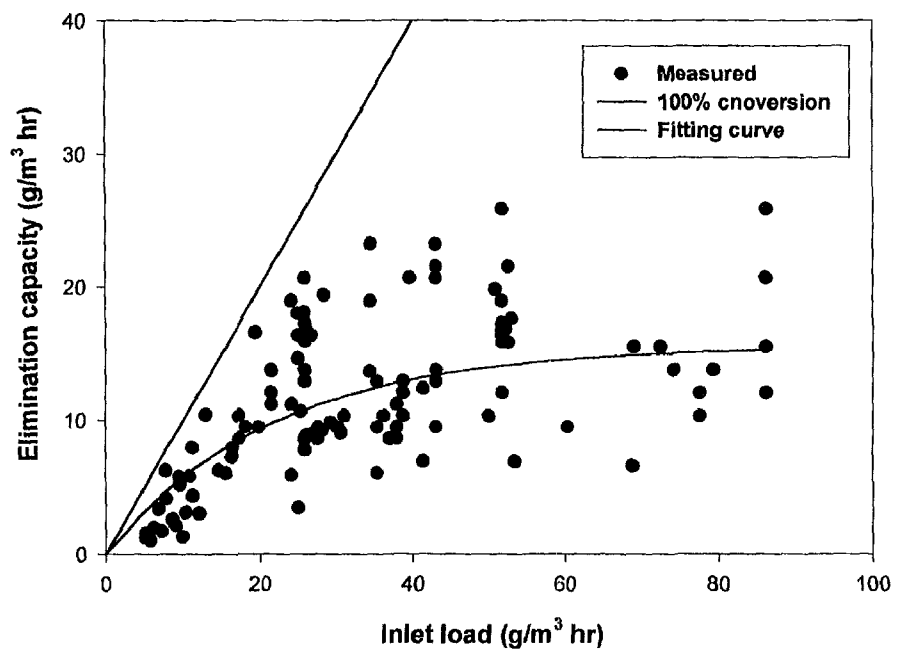


Fig. 3-2-12. Elimination capacity versus inlet load on biofilter(d).

(3) 수분함량

수분함량은 온도에 매우 민감하며 미생물의 활성화에 지대한 영향을 미치게 된다. Table 3-2-3는 바이오필터 운전중 필터층의 수분함량을 나타낸다. 본 실험의 운전초기에 바이오필터의 수분함량을 50%로 유지하였다. 그러나 시스템에 수분을 공급해주기 위하여 습윤기를 설치하였음에도 불구하고 운전을 시작하면서 수분함량은 감소하여 최소 15%까지 감소하였다. Fig. 3-2-3, 3-2-4에서 알 수 있듯이 실험 20일째와 70일째에 수분함량이 감소하면서 제거율이 감소하고 수분을 공급함에 따라 제거율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 수분함량이 감소하면서 필터층에 불균일한 영역을 형성시키고, 이에 따라 불균일한 흐름분포와 생물학적인 활성의 감소를 야기하며 기체오염물의 흡수량을 감소시키기는 등의 문제로 인해 나타난 결과라 사료된다. 일반적으로 적당한 수분함량을 유지하는 것은 높은 오염물량과 특정오염물을 처리하는데 있어 생물학적 분해 속도를 증가시킨다. Fig. 3-2-13, 3-2-14는 바이오필터 운전을 종료한 후 반응기를 해체하여 각 반응기의 수분함량을 측정한 결과를 나타냈다. 일반적으로 반응기의 하단이 상단에 비하여 더욱 빠르게 건조되는 현상이 관찰되었는데, 이는 물이 담겨져 있는 병을 통과하는 공기가 완전히 포화되지 않은 상태로 바이오필터로 공급되고, 공기가 유입되는 바이오필터의 하단에서 오염물질을 제거하는 발열반응이 가장 격렬하게 발생함으로써 하단의 필터층이 상단에 비하여 더욱 빠르게 건조되는 것으로 사료된다. 한편 Fig 3-2-13의 바이오필터 (b)의 수분함량이 전체 바이오필터에서 가장 낮게 나타났으며, 바이오필터(a)의 수분함량이 가장 높게 나타났다. 그리고 바이오필터(a)는 여타 바이오필터 장치에 비하여 높은 수분함량을 유지했다. 이는 바이오필터(a)의 충전제가 보습성능이 다른 충전제에 비하여 높기 때문에 나타난 결과이다. 따라서 바이오필터를 설계할 때에는 오염물질이 반응기로 유입되는 부분이 빠르게 건조된다는 것을 고려하여 설계할 필요가 있으며 바이오필터의 담체로 쓰이는 충전제의 성능을 고려하여 수분을 조절 할 필요가 있다.

(4) 압력강하

압력강하는 바이오필터를 산업현장에 응용할 때 간과할 수 없는 변수로서, 낮은 압력강하는 동력비를 감소시킴으로써 유지비를 줄일 수 있다. 바이오필터에서 발생하는 압력강하는 수분함량, biomass량, 그리고 compaction이 증가함에 따라 증가하게 된다. 본 시스템의 압력강하는 Table 3-2-4에 나타냈다. 이것은 biotrickling filter의 압력강하($9.5\text{cmH}_2\text{O}/\text{m}$)에 비하여 무시할 만큼 충분히 낮은 값이다[40]. 수분함량이 높은 Trickle bed 바이오필터의 경우에 biomass가 증가함에 따라 압력강하가 크게 증가하기 때문에 압력강하가 높게 나타난다.

Table 3-2-3. Moisture contents on different biofilter.

	M.C. (%) biofilter(a)	M.C. (%) biofilter(b)	M.C. (%) biofilter(c)	M.C. (%) biofilter(d)
초기	52.34	47.65	48.13	48.23
20경과	32.43	15.45	25.32	29.34
25경과	71.05	48.35	68.52	60.00
60경과	54.63	34.17	36.7	39.45
70경과	48.07	21.22	32.72	35.35
75경과	63.45	44.54	56.66	60.08
140경과	60.38	44.56	47.65	50.71
190경과	58.09	38.78	27.17	31.62

Table 3-2-4. Pressure drop at different biofilter.

	Biofillter(a)	Biofillter(b)	Biofillter(c)	Biofillter(d)
Max. ΔP (cmH ₂ O/m)	0.0543	0.0247	0.0555	0.031
Min. ΔP (cmH ₂ O/m)	0.0092	0.007	0.0055	0.0083

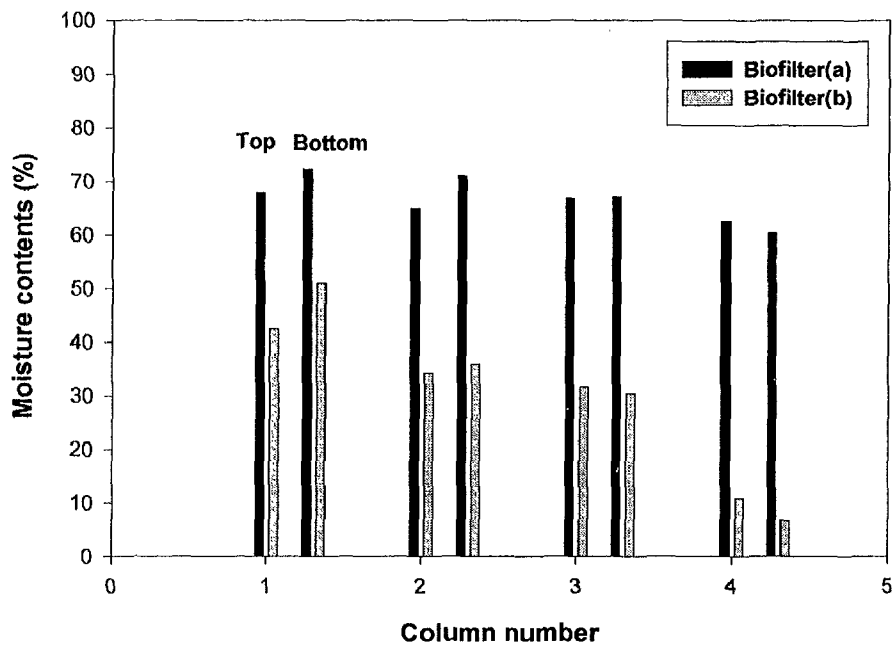


Fig. 3-2-13. Moisture contents on biofilter(a) and (b) after operating.

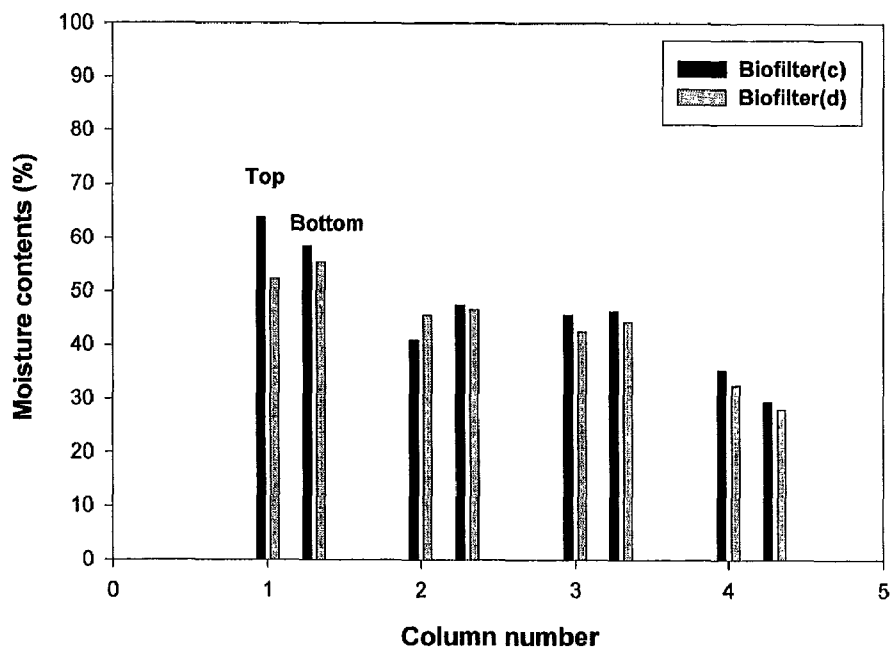


Fig. 3-2-14. Moisture contents on biofilter(c) and (d) after operating.

다. 결론

본 연구에서는 공기중에 존재하는 톨루엔 오염물을 서로 다른 충전담체를 사용하여 실험실 규모의 바이오필터에서 처리하였을 때, 생물학적 여과공정에 미치는 공정변수들의 영향 조사하였다. 또한 바이오필터 거동에 영향을 미치는 다양한 조작변수를 변화시켜 그에 따른 결과를 관찰하였다.

(1) 바이오필터는 초기에 어느 정도 미생물이 새로운 환경에 적응할 시간이 필요하며, 그 기간은 담체에 따라 다르게 나타나는데, peat+calstone을 충전제로 사용한 바이오필터(a)에서 가장 짧은 미생물 순치기간이 요구되는 것이 관찰되었다. 한편 유입 톨루엔농도 $0.41\text{g}/\text{m}^3$, 유량 $5\text{ l}/\text{min}$ 에서 바이오필터(a)의 최대 제거량은 98%이고, 바이오필터(b)는 50%이었으며, 바이오필터 (c), (d)는 유입 톨루엔농도 $0.8\text{g}/\text{m}^3$, 유량 $10\text{ l}/\text{min}$ 에서 각각 98%, 80%였다.

(2) 바이오필터의 제거율은 충전제의 수분함량에 민감하게 영향을 받는다. 충전제의 특성에 따라 수분함량은 다르게 나타나며, peat+calstone 혼합물을 충전제로 사용한 바이오필터(a)의 보습능력이 장치 해체시 약 80%로 가장 높았다.

(3) 바이오필터가 제거할 수 있는 양은 유입 톨루엔량이 증가함에 따라 제거량이 증가된다는 것이 관찰되었다. 그러나 미생물이 처리할 수 있는 한계량이 존재하기 때문에 어느 정도 이상의 유입 톨루엔 량에서는 제거량이 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 바이오필터 충전제에 고정되어 있는 미생물의 활성에 지배되는 인자로서, 고 농도의 오염물질이 입구로부터 유입될 때에는 생물막의 충분한 깊이까지 오염물질이 확산되기 때문에 그 한계량은 미생물의 활성에 좌우됨을 알 수 있었으며, 모든 바이오필터 중에 barks를 충전제로 사용한 바이오필터(c)의 제거량이 톨루엔 유입량 $40\text{g}/\text{m}^3\text{hr}$ 에서 최대 $30\text{g}/\text{m}^3\text{hr}$ 으로 가장 좋은 성능을 보였다.

본 실험에서도 알 수 있듯이, 외부 환경요인에 따라 미생물의 활성이 많은 영향을 받기 때문에 일정한 제거효율을 유지하는 기술이 매우 중요하다. 특히, 최적의 미생물을 확보하고 그에 맞는 적당한 담체를 보유하는 것이 바이오필터 거동에 매우 중요한 인자라 할 수 있다. 그리고 그에 따른 시스템 연구 역시 필요하다. 따라서 장치의 효율을 높이고 새로운 시스템의 개발을 위하여 위와 같은 분야의 연구가 앞으로 더 연구되어야 할 것이다.

5. Lab-scale biofilter packed with open-cell polyurethane foam

가. 재료 및 방법

기상의 톨루엔을 탄소원으로 이용할 수 있는 미생물 중 *Pseudomonas. putida* Type A(Enbion 제공)를 사용했다. *Pseudomonas. putida*는 단세포, 극성 편모, 호기성, 그램-음성이고 25~30 °C에서 잘 자라고 41 °C이상에서 생장이 저해된다. 세포의 크기는 직경이 0.7~1.1 μm이고 길이가 2.0~4.0 μm이다[46]. 생물에 필요한 다른 무기 염류는 배지를 제조하여 제공하였다. 배지의 조성은 1.1 g/l C₆H₁₂O₆·H₂O, 0.1 g/l (NH₄Cl, 0.05 g/l MgSO₄·7H₂O, 0.0005 g/l FeSO₄·7H₂O, 0.005 g/l MnSO₄·H₂O, 0.00375 g/l CaCl₂, 1 g/l Yeast extract, 18 ml 0.1M Phosphate buffer solution이다. 이때, 함수 포도당과 Yeast extract는 다른 성분들과 분리하여 Autoclave에서 멸균한다. 또한 배지 1ℓ를 기준으로 했을 때 MgSO₄·7H₂O, FeSO₄·7H₂O, MnSO₄·H₂O, CaCl₂은 미량이므로 Stock solution을 만들어 정확한 양이 배지에 포함되도록 하고, pH는 7.0으로 한다. 이렇게 만든 배지 300ml을 멸균된 삼각플라스크에 넣고 대상 미생물을 주입한 후, 배양조건 온도 30°C, 교반 속도 150회/min으로 배양한다. Table 3-2-5에 배지 조성을 나타내었다. 톨루엔(99.5%, ORIENTAL CHEMICAL INDUSTRIES)을 단일 공기 오염원으로 시약급을 그대로 사용했다. 톨루엔은 용해도가 낮고 대표적인 휘발성 유기 화합물이어서 바이오필터의 거동을 조사하는데 많이 사용된다. 폴리우레탄 폼(Urecell technology 제공)은 10 PPI(pore per inch)의 기공 크기를 가지고 있다. 직경 10 cm, 높이 10 cm의 실린더형 폴리우레탄 폼으로 각 단에 높이 30 cm의 필터층을 채웠다.

실험실규모의 바이오필터 장치는 내부 직경 10.6 cm, 높이 40 cm의 컬럼 세 단을 결합하여 구성하고 아크릴로 제작되었다(Fig.3-2-15). 하단 공기 유입부와 상단 출구부에는 볼밸브가 연결되어 있고 상부 밸브에는 노즐이 부착되어 있다. 각 단은 5 mm 구멍이 5 mm 간격으로 나 있는 분배판으로 연결되어 있고 측정 볼밸브가 두 개씩 달려있다. 컬럼 내에는 부피 7ℓ가 되는 필터층이 채워져 있다. 공기 흐름은 유입 밸브로부터 들어가서 필터 층을 통과하고 유출 밸브로 배출된다. 유출 가스는 후드를 통해 외부로 배출된다. 공기 흐름은 컴프레서로부터 두 개의 우레탄 연결관으로 나뉘어져 각각 연결된 유량계(Dwyer)에서 조절된 유량으로 톨루엔 가스 발생기와 습윤기를 지나 다시 하나로 합쳐진다. 공기는 습윤기를 통과하면서 수분을 함유하게 되고 휘발성 톨루엔 증기는 유량을 조절하여 원하는 농도의 톨루엔 가스가 발생된다. 20 ℓ 저장조에 채워진 배지는 펌프로 순환된다. 타이머(Han Seoung)로 일정 시간 간격으로 펌프가 작동된다.

Table 3-2-5. Culture of *Pseudomonas putida*.

	농도(g/L)	Stock solution
Glucose	1.1	
yeast extract	1	
Ammonium chloride(NH ₄ Cl)	0.1	0.1g
Magnesium sulfate (MgSO ₄ ·7H ₂ O)	0.05	0.5ml
Ferrous sulfate (FeSO ₄ · 7H ₂ O)	0.0005	100 μ l
Manganese sulfate (MnSO ₄ · H ₂ O)	0.005	50 μ l
Calcium chloride (CaCl ₂)	0.00375	75 μ l
0.1M phosphate buffer(pH=7)	18ml	

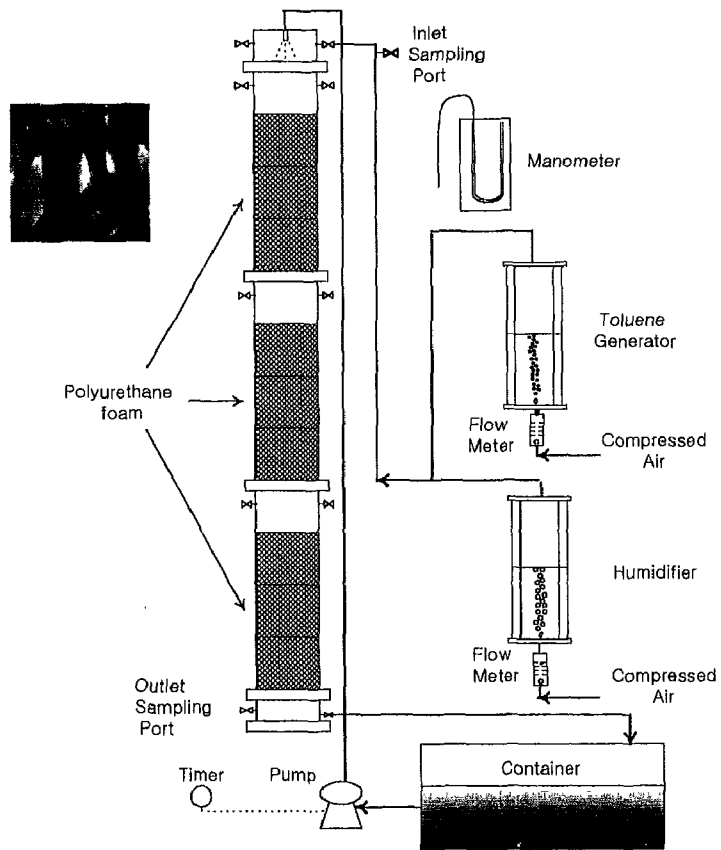


Fig.3-2-15. Schematic diagram of experimental system.

Table 3-2-6. Design and Operation Parameters

Parameters	Values
Height, Volume of the packing	90 cm, 7 ℓ
Height of column	145 cm
Diameter of column	10.4 cm
Gas flow rate	0.3, 0.6 g/m ³ hr
Empty bed residence	113 s, 57 s
True residence time	109 s, 54 s
Actual treatment time	80 s, 50 s
Temperature	20~30 °C
Pressure drop	0~10 cmH ₂ O
Toluene concentration	0~4 g/m ³

담체의 공극율을 측정하기 위해 먼저 칼럼에 담체를 넣고 물을 채우고 기포를 완전히 제거한다. 담체의 부피에서 구한 물의 부피로부터 공극율을 계산한다. 세 번 반복하여 수행한다. 표면적과 기공 크기는 폼을 작게 잘라 광학 현미경(Olympus BX)으로 측정하였다. 담체의 겉보기 밀도는 건조 무게와 부피로부터 구한다. 미생물의 성장 곡선을 위하여 shaking incubator(SI-900R, Jeio Tech.)에서 배양시킨 배양액을 시간 당 샘플링하여 O.D.(optical density)값을 UV spectrophotometer(Ultrospec 3000, Pharmacia Biotech.)로 측정하였다.

가스의 유량은 유량계로 조절되고 톨루엔 농도는 입출구와 각 단의 측정 밸브로부터 측정한다. 톨루엔의 농도 측정은 portable Gas-TEC(Flame Ionization Monitor Type 47674, Telegan Gas Monitoring Ltd, West Sussex England) 검출기로 측정한다. 입구와 출구 그리고 중간 단의 밸브로부터 공기 중의 톨루엔 농도를 측정하였다. 압력강하는 물이 채워진 마노미터를 사용하여 각 단의 압력과 대기압과의 차이를 1mm간격으로 측정하였다. 주위 온도는 수은 온도계로 측정한다. pH Meter(HI8519N, Hanna Instruments)로 유출수의 pH를 측정했다.

나. 결과 및 고찰

본 연구에서는 망상형 폴리우레탄 폼을 단일 담체로 사용하여 단일 톨루엔으로 오염된 공기를 고정화된 단일 미생물에 의한 제거 실험을 수행하였다. 본 바이오필터에 충전된 폴리우레탄 폼의 특성을 알아보고 바이오필터의 톨루엔 제거 성능을 유입 농도와 유량 변화로 조사하고 수분 함량, 압력 강하, 영양분 첨가에 따른 영향을 조사하였다.

(1) 망상형 폴리우레탄 특성

망상형 폴리우레탄 폼의 특성을 Table 3-2-7에 요약하였다. 공극율은 다른 담체에 비해 상당히 높았다(polyurethane foam-0.85, Moe et al., 2000, Ceramic Berl Saddles-0.69, Farmer, 1994). 공극율이 높음으로써 미생물이 고정화할 수 있는 많은 표면적을 제공해줄 수 있고 공기가 균일하고 원활하게 흐를 수 있게 된다. 담체의 표면적은 상당히 낮았다. 이는 다른 천연 담체에 비해 미세기공(micropore, macropore)이 고분자 표면에는 발달해 있지 않기 때문이다. 기존의 유기질 담체와 비교해 볼 때 높은 공극율과 낮은 밀도, 특히 오랜 동안 운전에서 발생하는 압밀(compaction) 문제는 구조적인 강인성으로 축적된 바이오매스가 제거되면 줄일 수 있다. 다만 합성 담체이기 때문에 미생물 생장에 필요한 영양분을 천연 담체에서와 같이 제공받을 수 없다.

Table 3-2-7. Characteristics of polyurethane foam

Charaterics	Values
Porosity	0.96±1%
Pore size	10PPI(pore per inch), 0.08mm~0.37mm
Density	0.56g/cm ³ ±1%
Surface area	37m ² /m ³ ±10%

(2) 바이오필터 거동

초기 40-50일 동안의 바이오필터 운전은 망상형 폴리우레탄 폼 표면에 미생물이 고정화되어 바이오필름이 형성되는 기간이다. 미생물을 고정화시키기 위하여 미생물을 배양시켰다. Fig. 3-2-16의 *Pseudomonas. putida* 성장 곡선에서 보듯이 10 시간 내에 최대수로 자라는 미생물을 최소배지에 접종하여 배양기에서 배양시킨 배양액 20ℓ를 저장조에 채우고 바이오필터 내로 순환시켰다. 미생물이 고정화된 이후 본 실험을 실시하였다.

처음에는 바이오필름의 수분을 습윤기에 의존하여 조절하고자 하였다. 그러나 필터층의 건조 속도를 줄이기 위한 습윤기의 역할은 잘 이루어지지 않았다. 입력 공기의 습도를 높이기 위한 수층의 깊이가 적어 공기가 완전히 수분으로 포화되지 않았고 필터층에서 이루어지는 생물분해 반응으로 인한 발열로 수분의 증발되어 건조되기 때문이다. 수분 함량에 따른 제거율의 감소는 미생물 활성 저하, 불균일적인 흐름 분포, 미생물 활성 저하, 기상 오염물의 수축 변화 등에 기인한다². 증발된 수분은 상부 컬럼에 응축되어 상단은 건조가 되지 않았다. 이로부터 공기흐름을 하단에서 상단으로 불어넣어 주는 것보다 상단에서 하단으로 주입하여 주는 것이 건조를 줄이기 위하여 더 효과적이라고 할 수 있다. 수분을 상부에서 살수할 경우

필터층에 과도하게 수분이 남아있어 혐기적 영역이 생김으로 인해 물질 전달 저항이 커진다. 되도록 직접 물을 살수하는 회수를 줄이고 주입 공기의 상대 습도를 99% 이상으로 만들어 수분 조절이 이루어져야 한다. 이후 실험에서는 상단에서 하단으로 공기를 주입시켰다.

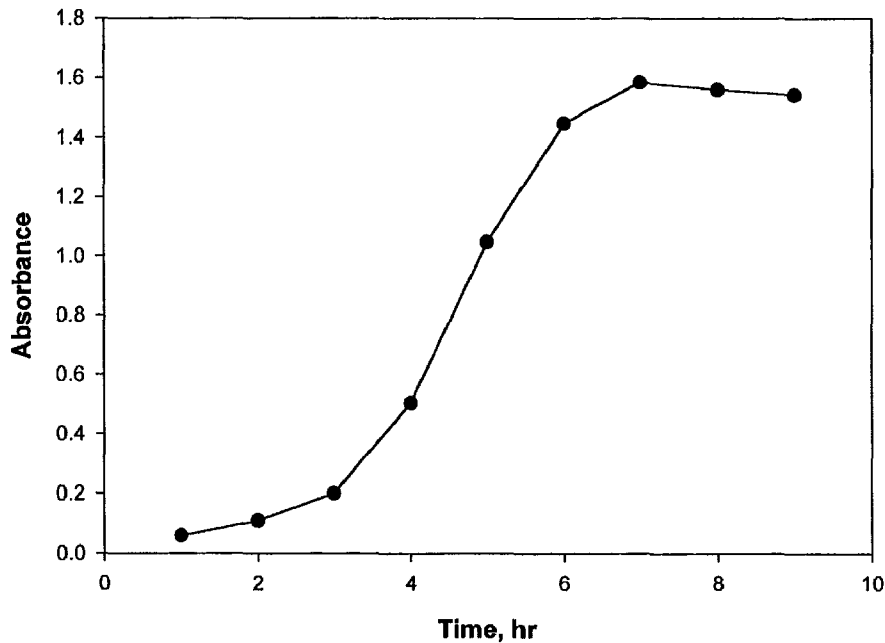


Fig. 3-2-16. Growth curve of *pseudomonas putida*.

Fig. 3-2-17, 3-2-18은 바이오필터의 거동을 시간에 따른 입출 농도로 나타낸다. 미생물에 갑작스런 톨루엔 농도 증가로 충격을 주지 않도록 입구 농도를 낮은 농도로부터 점차 높여가며 실험을 하였다. 전체적으로 입구 농도가 증가함에 따라 출구 농도도 증가하였다. 물은 일 주일에 두 번씩 10 분간 4 l/min로 살수해 주었다. 유량 0.3 g/m³hr에서는 입구 농도 4 g/m³까지 증가시켰을 때 제거율이 30 %로 낮아졌고 유량 0.6 g/m³hr에서는 2.2 g/m³hr까지 증가시켰을 때 제거율이 50 %로 낮아졌다. 높은 유량에서 보다 낮은 제거율을 보였다. 이는 낮은 체류 시간으로 오염물과 미생물 간의 접촉 기회가 줄어들었기 때문이다.

바이오필터 거동에 대한 좀더 자세한 이해는 다음의 제거율과 제거량을 통해서 설명하였다.

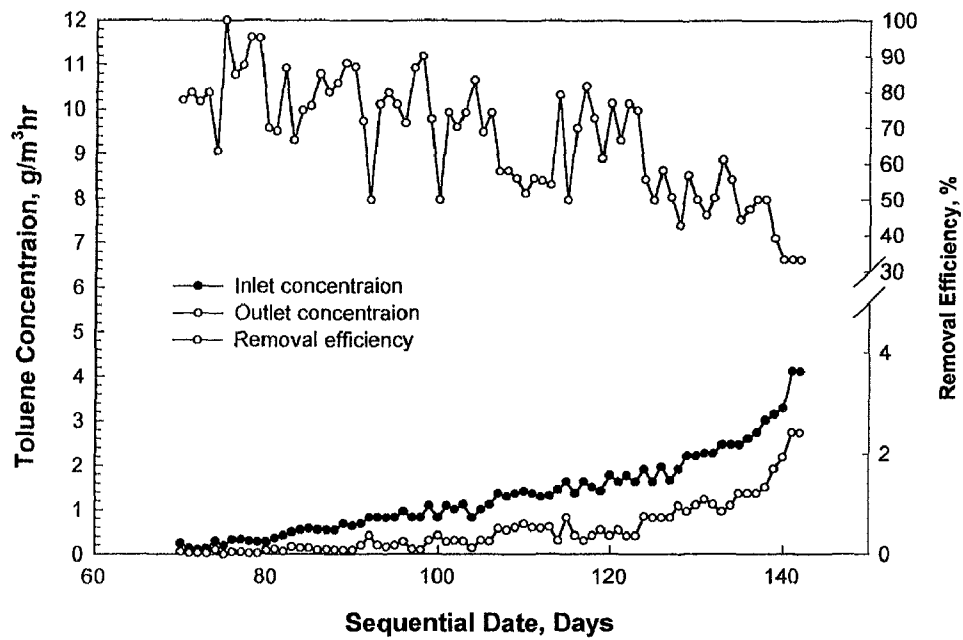


Fig. 3-2-17. Performance of biofilter with respect to toluene removal at an flow rate $0.3 \text{ g/m}^3\text{hr}$.

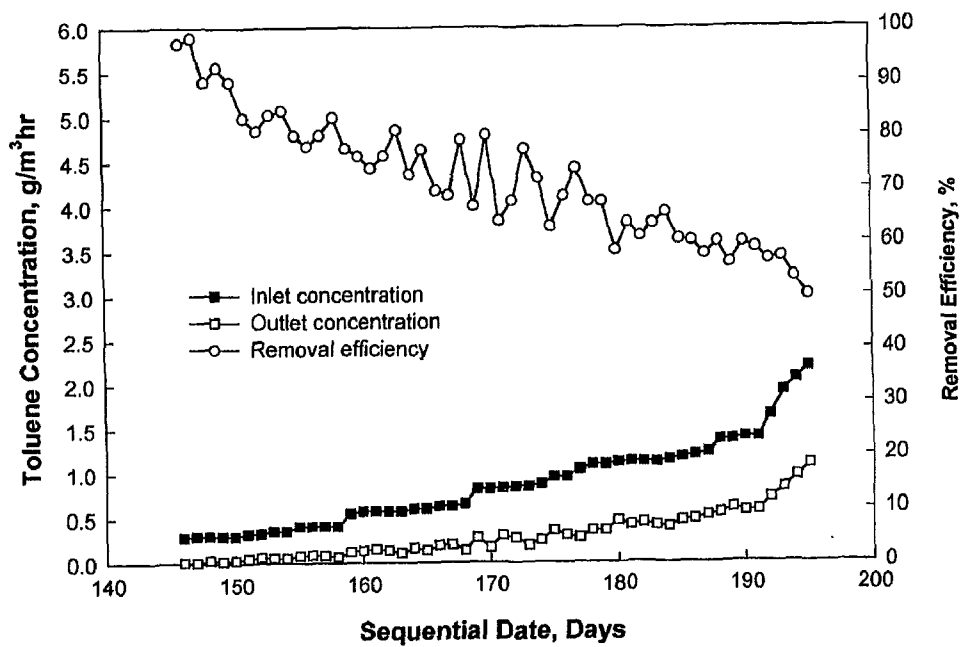


Fig. 3-2-18. Performance of biofilter with respect to toluene removal at an flow rate 0.6 g/m³/hr.

(3) 제거율

Fig. 3-2-19는 톨루엔 농도에 따른 제거율을 나타낸 그래프이다. 제거율은 입구 농도와 출구 농도의 차이를 백분율로 나타내었다. 특정 화합물에 대한 제거율은 미생물 활성과 오염물의 이용에 영향을 주는 균주, 바이오매스 량, 그리고 환경 조건에 의존한다[42].

물을 살수해줌으로써 바이오필터 내의 수분을 충분히 유지시켜 가며 실험을 수행하였다. 입구 농도는 4 g/m^3 까지 증가시켰다. 유량이 $0.3, 0.6 \text{ g/m}^3\text{hr}$ 일 때의 차이를 알 수 있다. 낮은 농도($<1.2 \text{ g/m}^3$)에서는 유량 $0.6 \text{ g/m}^3\text{hr}$ 에서도 70 %이상의 제거율을 보였고, 그 이상의 농도에서는 제거율이 40 %이하로 낮았다. 체류 시간과 여과탑의 부피가 충분히 크면 오염된 공기를 규제치 이하로 낮출 수 있다. 낮은 유량 $0.3 \text{ m}^3/\text{hr}$ 에서 높은 제거량은 보이는 것은 톨루엔 가스와 미생물이 접촉하는 시간이 보다 크고 빠른 유속에서는 체류시간이 감소하기 때문이다. 유량 $0.3 \text{ g/m}^3\text{hr}$ 에서 농도가 2 g/m^3 보다 낮은 영역에서는 생물막 내에서 확산 제한이 일어나기 때문에 전환 반응은 농도의 함수로 농도가 증가함에 따라 감소하게 된다. 생물막이 아직 완전히 활성화되지 않았다. 농도가 2 g/m^3 보다 큰 영역에서는 제거율이 완만해지는데 생분해 반응이 기상의 톨루엔 농도에 무관하게 된다. 반응 제한 영역에 도달하면 생물막은 완전히 활성화 된다.

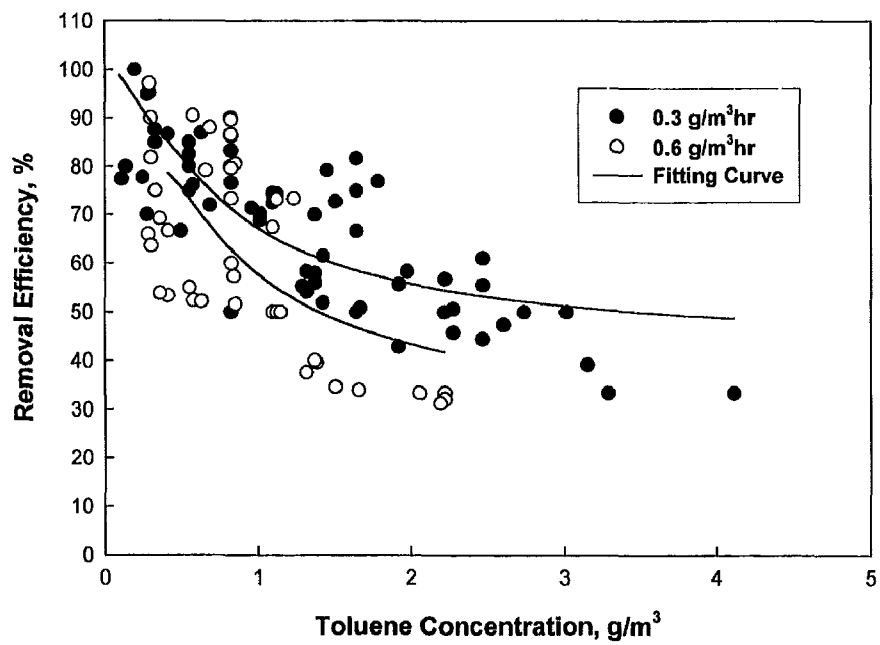


Fig. 3-2-19. Removal efficiency of biofilter with respect of concentration of toluene vapor.

(4) 제거량

Fig. 3-2-20은 입력 부하량에 따른 제거량을 나타낸 것이다. 제거량은 바이오필터를 설계하는데 중요한 변수이다. 제거량(Elimination Capacity, g/m^3hr)은 $EC=(C_{in}-C_{out}) \times (air\ flow)/V_{reactor}$ 로 정의된다. 제거량은 오염물질의 입력 부하량과 제거효율에 관계된다. 입력 부하량이 증가되면서 제거량이 증가되다가 최대에 도달한다. 바이오필터의 최대 제거량은 입력 부하량을 $200\ g/m^3hr$ 까지 실험했을 때 $106\ g/m^3hr$ 로 나타났다. 제거 성능이 높을 때는 높은 입력 부하량에서 100% 제거율을 나타낼 때도 있지만 여러 가지 환경 조건의 영향을 받아 변한다. 온도, 수분함량, 영양분의 조건에 따라 미생물 수와 산화력이 달라지기 때문에 항상 100% 제거율을 보이기는 어렵고 바이오필터가 처리할 수 있는 최대 제거량에는 한계가 있다. 그러므로 최대 제거량으로 100% 효율을 얻기 위하여 부하량을 일정하게 유지하는 것도 중요하다. 유기 담체에서 보고된 최대 제거량은 $20 \sim 70\ g/m^3hr$ 정도이다[36]. 일반적으로 유량이 높은 경우보다 낮은 경우에 낮은 부하량에서 높은 제거량을 나타낸다. 이는 체류 시간이 크고 바이오필름 내에서는 주로 확산 속도에 의하여 톨루엔 제거를 제한하기 때문이다. 그러나 부하량이 커지면 바이오필터 내의 톨루엔 농도가 증가되어 점차 생분해 속도가 전체 제거 공정을 지배하게 된다. 더구나 톨루엔 농도가 더 높아지면 생분해를 저해하기 때문에 낮은 유량의 높은 톨루엔 농도에서는 제거량이 더 낮게 된다.

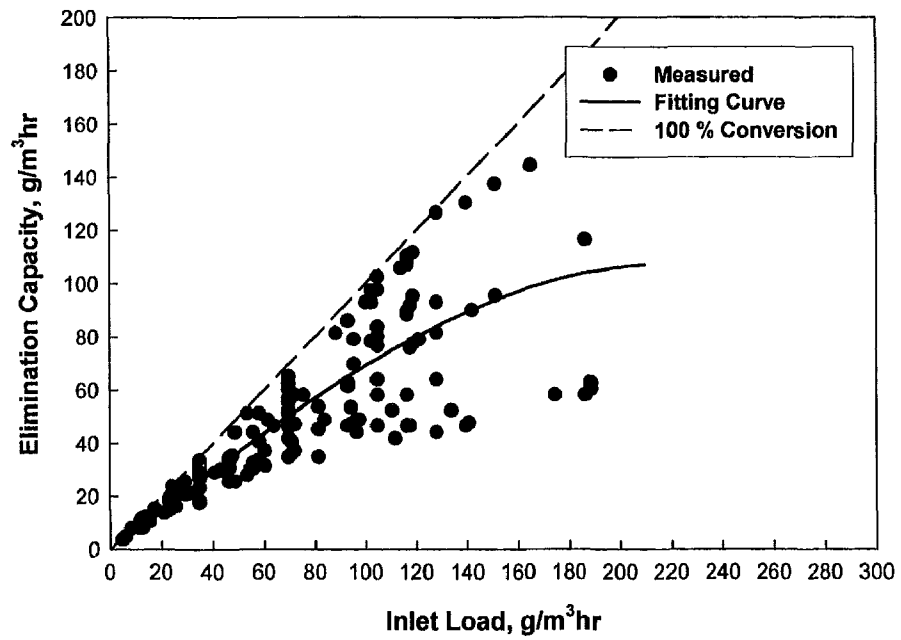


Fig. 3-2-20. Elimination capacity of biofilter versus inlet load on biofilter.

(5) 영양분 첨가

Fig. 3-2-21은 유량 $0.3 \text{ m}^3/\text{hr}$ 에서 영양분 첨가에 따른 제거 성능을 나타낸다. 입구 농도 $2. \text{ m}^3/\text{hr}$ 까지 99 %이상의 제거율을 보였다. 긴 체류 시간과 미생물 수와 활성이 증가됨으로써 제거 효율이 높게 나타났다.

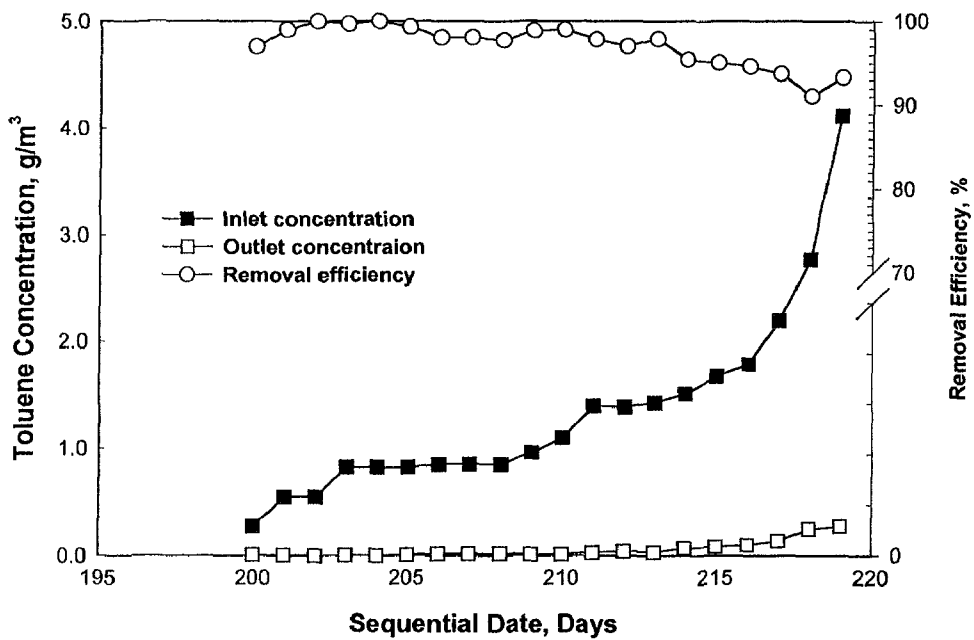


Fig. 3-2-21. Performance of biofilter with nutrient addition at $0.3 \text{ g}/\text{m}^3\text{hr}$.

Fig.3-2-22는 유량 0.6 m³/hr에서 90 %이상의 제거율을 얻기 위하여 운전하였을 때의 바이오필터 제거 성능을 나타낸다. 최적의 운전 조건으로 체류 시간이 낮은 유량 0.6 g/m³hr에서는 입구 농도 2.0 g/m³이하에서 90 %이상의 제거율을 얻을 수 있었다.

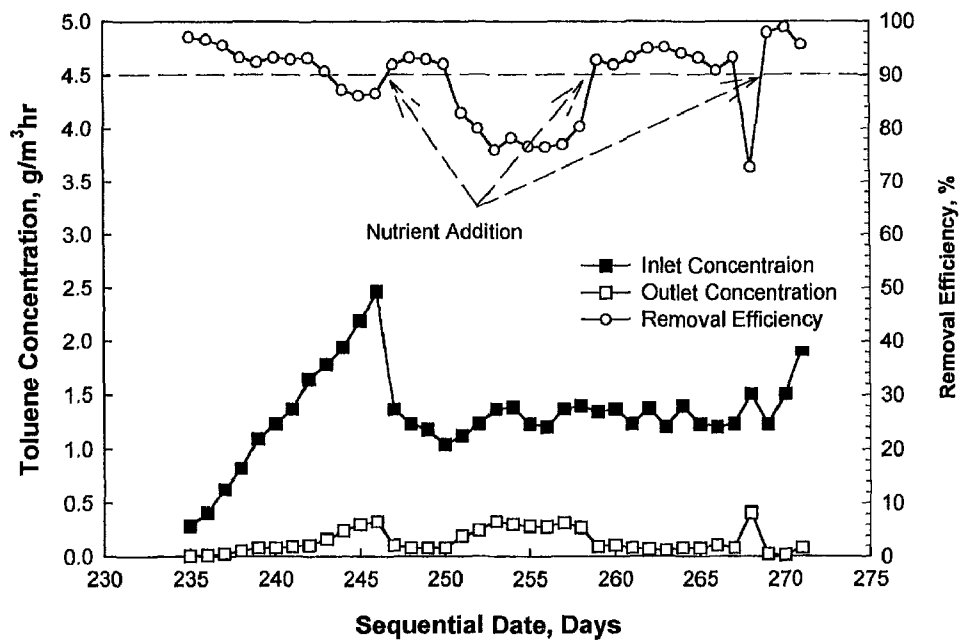


Fig. 3-2-22. Performance of biofilter with nutrient addition at 0.6 g/m³hr.

(6) 압력 강하

Fig. 3-2-22는 압력 강하의 변화를 나타낸다. 기공의 막힘(clogging)으로 인한 압력 강하는 바이오매스가 축적되어 증가되어 7 cmH₂O의 압력 강하를 보인다. 바이오매스 축적은 제거율에 역효과를 주기 때문에 제거를 해야한다. 또한 동력 손실과 Channeling 등으로 바람직하지 못한 현상을 초래한다[34]. 주기적인 backwashing은 성능에 일시적 떨어짐으로 활성적인 바이오매스의 손실이나 균주에 대한 적응 기간의 필요와 같은 생물학적 효능에 영향을 끼친다[40]. 영양분을 첨가해 주었을 때는 미생물 수의 증가로 압력 강하가 증가되었고 이후 다시 떨어졌다. 압력 강하는 약간(<1.5 cmH₂O) 증가되었어도 제거율은 증가되어 압손이 제거 성능에 큰 영향은 주지 않았다.

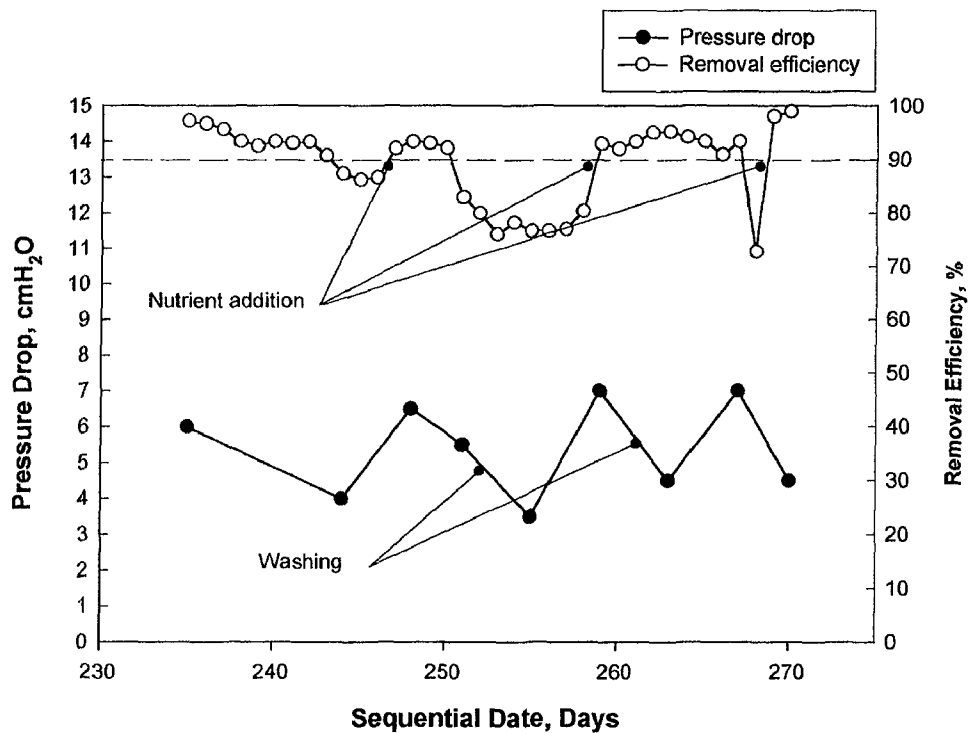


Fig. 3-2-23. The pressure drop

(7) pH

바이오필터 내의 pH는 7.0 부근이 유지되도록 pH 7.0 영양액을 제공하였다. 유출수를 채취하여 pH를 측정하였을 때 6~7 pH 사이를 표시하였다. pH에 큰 변화가 없으므로 미생물에 pH에 의한 영향은 무시된다. 그리고 바이오필터 내의 pH 변화를 막기 위하여 완충 작용을 하는 용액(NaOH)이나 첨가물(석회)을 넣어 줄 필요가 없다.

다. 결 론

본 연구에서는 필터용 망상형 폴리우레탄 폼을 바이오필터의 담체로 사용하여 공기 중의 톨루엔을 제거하기 위한 실험을 수행하였다. 바이오필터 내로 배양액을 순환시켜줌으로써 자연스럽게 담체 표면에 미생물이 고정화되도록 하여 바이오필름을 형성시켰다. 안정적인 바이오필터 제거 성능을 얻는데는 40-50 일이 소요되었다. 본 바이오필터에서는 처음에 유입 공기를 하단에서 상단으로 주입하는 것보다 상단에서 하단으로 주입하는 것이 효과적으로 필터층이 건조되는 속도를 줄일 수 있었다. 바이오필름 내의 수분을 50-60 %로 유지시키기 위하여 주입 공기의 상대 습도를 99 %이상으로 유지해야 한다. 입력 부하량을 $200 \text{ g/m}^3\text{hr}$ 로 했을 때 바이오필터의 최대 제거량은 $106 \text{ g/m}^3\text{hr}$ 이다. 운전 조건을 유량 0.6 g/m^3 으로 고정하고 주기적으로 영양액을 첨가해주어 입구 농도 2.1 g/m^3 이하에서 90 %이상의 제거율을 얻을 수 있었다.

제 3 절 저압손형 모듈러 시스템 개발

1. 전산모사를 통한 저압손형 모듈러시스템의 설계기술 확립

가. 개요

바이오필터 기술은 공기정화 기술의 하나로 미생물이 담지된 유/무기 담체를 컬럼에 충전하여 공장 폐가스 중의 생물학적 분해가 가능한 유기 또는 무기성 유해 화합물을 제거하는 기술이며, 최근들어 중간 이하의 VOCs 농도를 갖고 있는 폐가스의 처리에 경제성과 효율면에서 유리하여 많이 적용되고 있다[55-58]. 본 연구에서는 CFD 전산모사를 통하여 바이오필터 내의 속도분포나 압력분포를 살펴봄으로써 고정층 바이오필터의 설계시에 기체 주입부와 분산판의 구조에 따른 고정층 내에서 기체의 흐름분포의 변화를 조사하였다. 실제 바이오필터에서는 기체가 충전층을 따라 흘러갈 때, 축 방향에서의 기체의 흐름 분포가 각 단마다 균일하여야 한다. 따라서, 본 연구에서는 분배기에서의 흐름분포가 균일하도록 하기 위해서 바이오필터 하단판에 기울기를 주는 방식으로 분배기 하단의 구조를 변화시켜서 그때 분배기에서의 흐름분포 변화를 조사하였다. 그 결과 바이오필터 하단판의 각도를 5° 기울였을 때, 가장 균일한 흐름 분포를 얻을 수 있었다. 한편, 입구에서 각 유속 변화에 따른 반응기 내에서의 흐름분포를 살펴보고, 입구 유속 변화에 따른 압력강하의 식을 유도할 수 있었다.

나. 수학적 모델 및 전산모사 방법

다공성 충전층의 모델은 충전탑, 필터, perforated plate, tube bank 등 다양한 문제를 해결하는데 널리 사용되고 있다. 다공성 충전층에서의 모델식은 다음의 식들로 표현할 수 있다 [59].

연속방정식 :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = S_m \quad (3-3-1)$$

운동량보존방정식 :

$$\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \rho g_i + S_i \quad (3-3-2)$$

여기서, p 는 static pressure, τ_{ij} 는 stress tensor, ρg_i 는 gravitational body force이

다. Stress tensor는 $\tau_{ij} = [\mu(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i})] - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \delta_{ij}$ 으로 주어지며, 여기서, μ 는 점도이며, 오른쪽 두 번째항은 volume dilation 효과를 설명 해준다.

다공성 담체의 경우 식(3-3-2)는 표준 유체흐름 방정식에 운동량 source항을 첨가하여 수정 되었다. Source 항은 두 개의 항으로 나누어지는데, 각각은 viscous loss term(Darcy)과 inertial loss term이다.

$$S_i = \sum_{j=1}^3 D_{ij} \mu v_j + \sum_{j=1}^3 C_{ij} \frac{1}{2} |v_j| v_j \quad (3-3-3)$$

여기서, S_i 는 i번째 source 항이며, D 와 C 는 행렬이다. 이들 운동량의 sink는 충전셀의 압력구배에 영향을 주어 셀 내에서 유체의 속도에 따라서 압력강하를 준다.

단순한 균일 담체의 경우,

$$S_i = \frac{\mu}{\alpha} v_i + C_2 \frac{1}{2} \rho |v_i| v_i \quad (3-3-4)$$

여기서, α 는 permeability, C_2 는 inertial resistance factor이며, 각각 $1/\alpha$ 와 C_2 를 원소로 갖고있는 대각선 행렬 D와 C를 구성한다.

에너지수지식 :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \rho_f h_f + (1-\phi) \rho_s h_s) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho_f u_i h_f) = \frac{\partial}{\partial x_i} (k_{eff} \frac{\partial T}{\partial x_i}) - \phi \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_j h_j J_j + \phi \frac{Dp}{Dt} + \phi \tau_{ik} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \phi S^h_f + (1-\phi) S^h_s \quad (3-3-5)$$

여기서, h_f 는 fluid enthalpy ($\int c_{p,f} dT$), h_s 는 solid medium enthalpy ($\int c_{p,s} dT$), ϕ 는 porosity of the medium, k_{eff} 는 effective thermal conductivity of the medium, S^h_f 는 fluid enthalpy source term, S^h_s : solid enthalpy source term이다.

다공성 담체에서, conduction flux는 effective conductivity를 사용하고, transient term 은 담체의 고체영역의 thermal inertial을 포함한다. 다공성 담체에서의 effective thermal conductivity(k_{eff})는 다음과 같다.

$$k_{eff} = \phi k_f + (1-\phi) k_s \quad (3-3-6)$$

여기서, ϕ 는 porosity of the medium, k_f 는 fluid phase thermal conductivity, k_s 는 solid medium thermal conductivity이다.

본 연구에서는 바이오필터 내에서 흐름을 계산하기 위하여 상업용 소프트웨어인 Fluent V5.2를 사용하였고, Body-fitted coordinate grid위에서 FVM(finite volume method)를 사용하여 2차원 층류흐름을 전산모사하였다. 유체는 비압축성으로 가정하였고, 층류모델을 사용하였

는데 본 연구에서는 결과의 정확도를 낮추지 않으며 계산속도를 향상시킬 수 있었다.

다. 결과 및 고찰

본 전산모사에서는 너비 3m, 높이 2m의 바이오필터를 대상으로 하였다. 입구 및 출구의 직경은 10cm로 정하였고, 충전층의 높이는 1m로써 바이오필터의 중간부에 위치시켰다. 유입기체의 걸보기 유속은 15m/s로 하였다. 출구부의 경계조건으로는 압력을 0 pascal로 사용하였다. 계산 결과는 전체 흐름의 분포에 미치는 분배기의 영향을 보기 위하여 정리하였고, 분배기는 균일한 판형 source를 사용하였다. 수치 전산모사는 장방형 격자위를 설정하여 수행되었고, 0.01초 간격으로 해석하였다. Fig.3-3-1 과 Fig.3-3-3은 전산모사 결과 중 속도 분포를 도시한 그림이다. 전산모사결과 5° 정도의 각도를 갖고 있는 기체 분배기에서 균일한 기체흐름을 볼 수 있었다. 따라서, 특히 대형 장치에서는 분배기의 기하학적인 구조가 공급 기체의 균일한 분배에 중요한 역할을 함을 알 수 있었다. CFD 전산모사 결과, 대형장치에서는 분배기 하단의 구조는 단순한 장방형 구조보다는 약간 기울어진 구조의 분배기로 설계하는 것이 유입 기체의 균일한 분산에 더욱 유리함을 알 수 있었고, 그 때의 각도는 약 5° 정도가 유리함을 알았다.

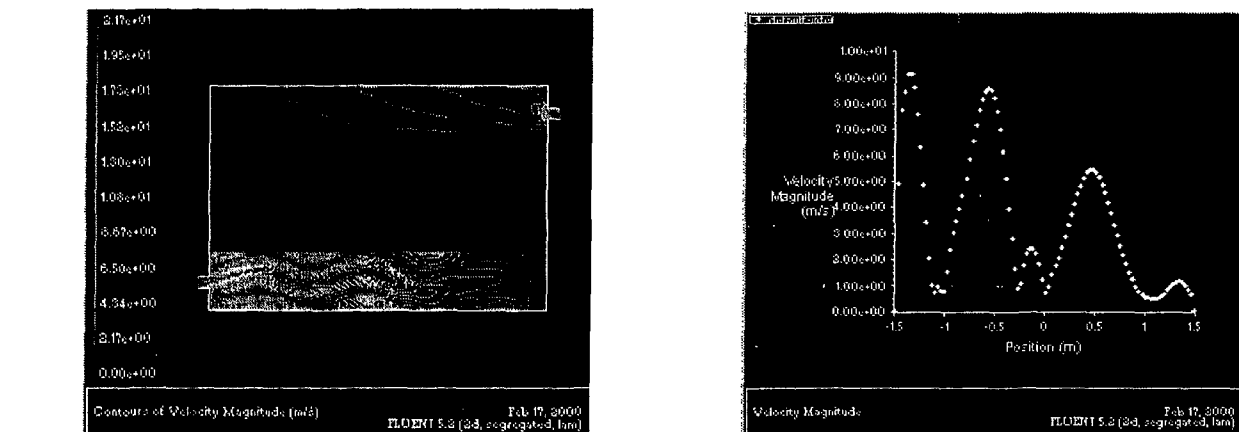


Fig.3-3-1. The velocity profile in biofilter Fig.3-3-2. The velocity of distribution plate

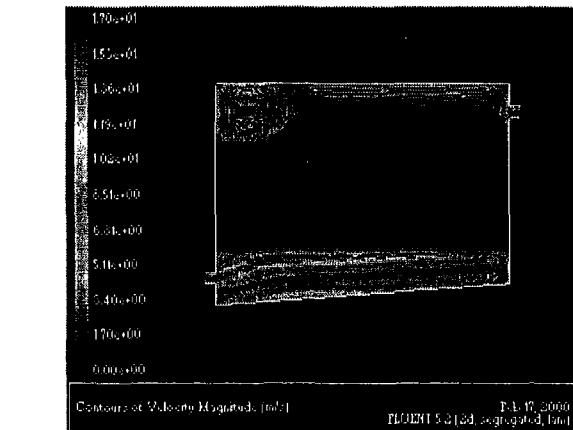


Fig.3-3-3 The velocity profile in biofilter

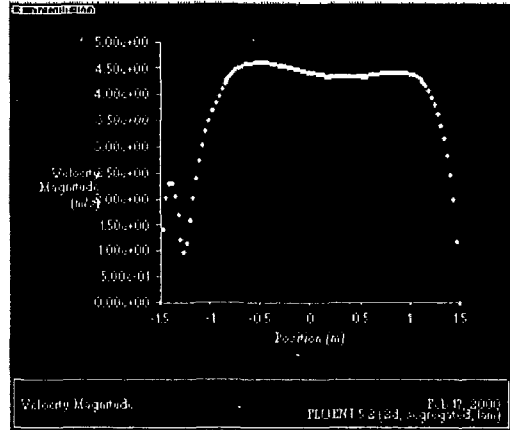


Fig.3-3-4 The velocity of distribution plate with angle

Fig.3-3-5는 중간단이 미생물 담체로 충전된 바이오필터의 기하학적 구조를 보여주고 있다. 본 장치는 앞서의 장방형장치와는 달리 원통형의 바이오필터 모양을 갖고 있다. 이때 반경방향으로 대칭이므로 이 경우에도 2차원적인 해석이 가능하다. 이 장치의 유입구 직경은 1cm, 장치의 높이는 60cm, 장치의 직경은 10cm로 하였다. 본 전산 모사에서는 유입 기체의 겉보기 속도가 변화함에 따라서 장치내의 압력의 변화, 즉 압력손실을 계산하여 보았다. 이때, 경계 조건은 앞서와 같이 출구에서의 압력을 0 pascal로 설정하였다. 그림에서 보는 것처럼 다공성 충전층 부분을 제외하고는 유체의 흐름 분포를 알 수 있다. 즉, 유입속도가 증가함에 따라서 유출속도가 증가하고, 유체의 속도 증가는 압력 강하를 증가시킨다.

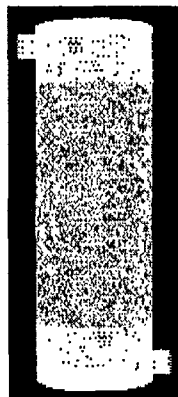


Fig.3-3-5 The geometry of biofilter

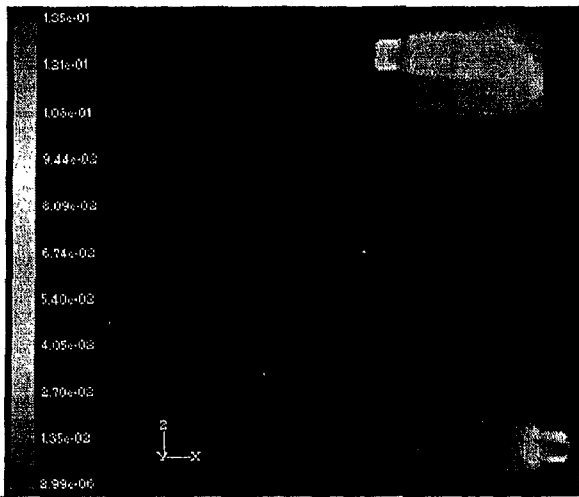


Fig.3-3-6 The velocity profile in biofilter with 0.1^m/s inlet velocity.

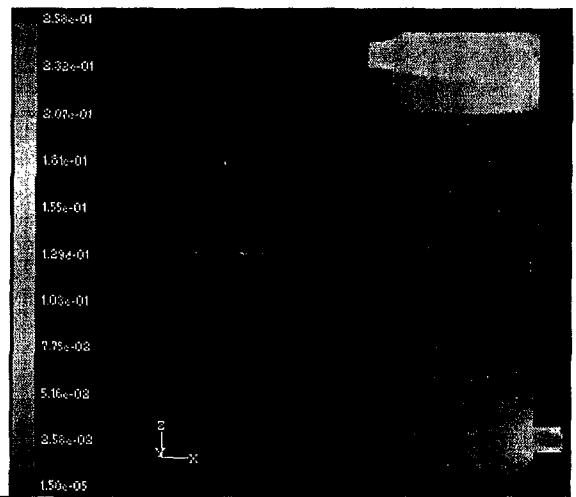


Fig.3-3-7 The velocity profile in biofilter with 0.2^m/s inlet velocity.

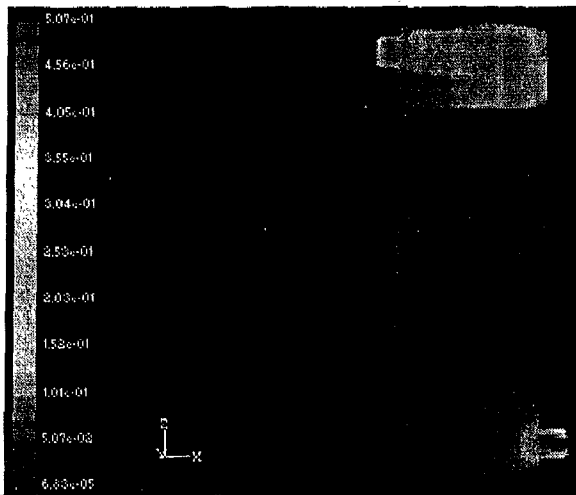


Fig.3-3-8 The velocity profile in biofilter with 0.3^m/s inlet velocity.

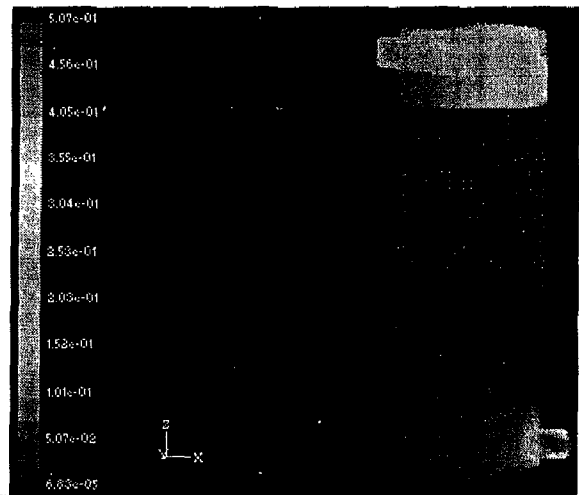


Fig.3-3-9 The velocity profile in biofilter with 0.4^m/s inlet velocity.

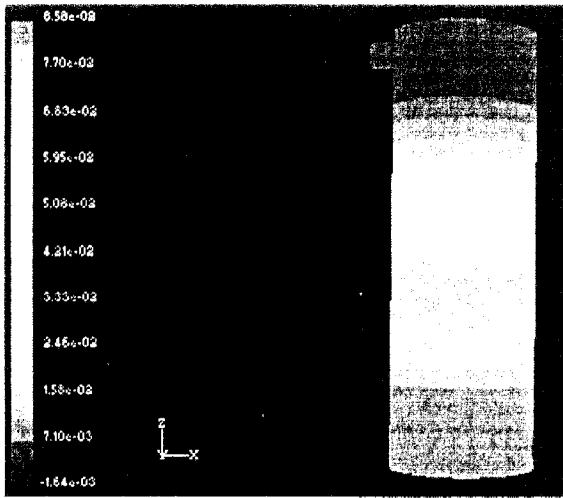


Fig. 3-3-10 The pressure profile in biofilter with 0.1^m/s inlet velocity.

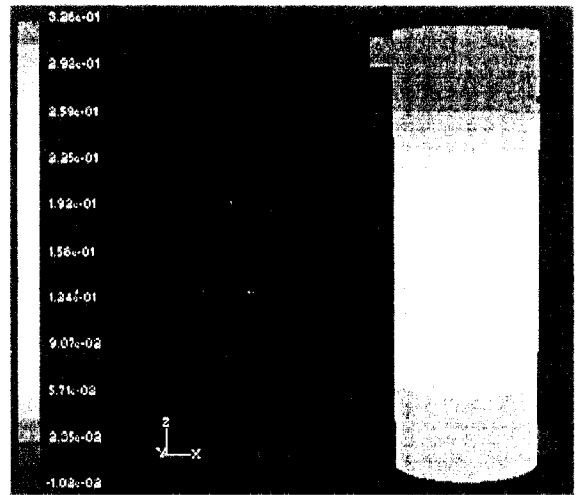


Fig. 3-3-11 The pressure profile in biofilter with 0.2^m/s inlet velocity.

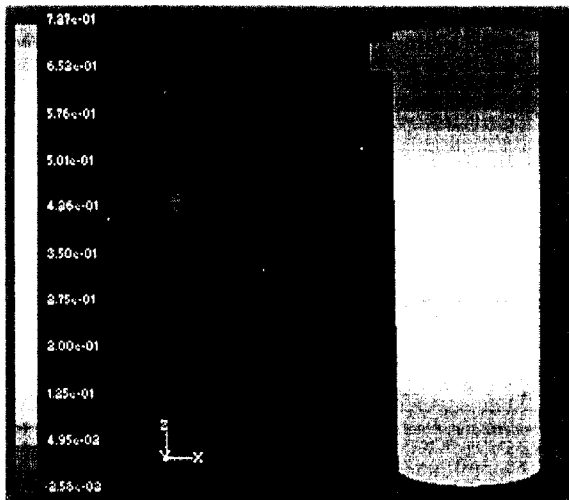


Fig. 3-3-12 The pressure profile in biofilter with 0.3^m/s inlet velocity.

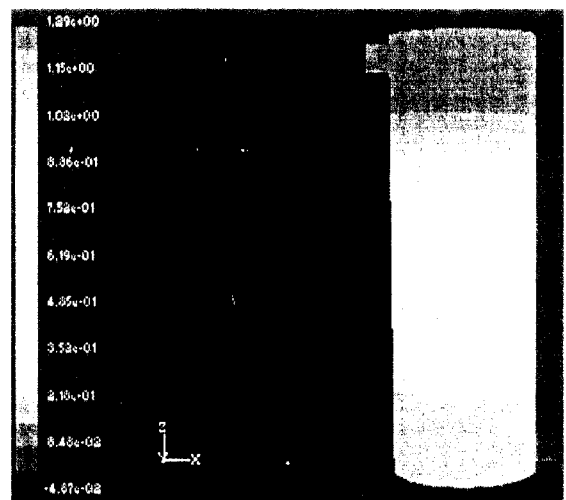


Fig. 3-3-13 The pressure profile in biofilter with 0.4^m/s inlet velocity.

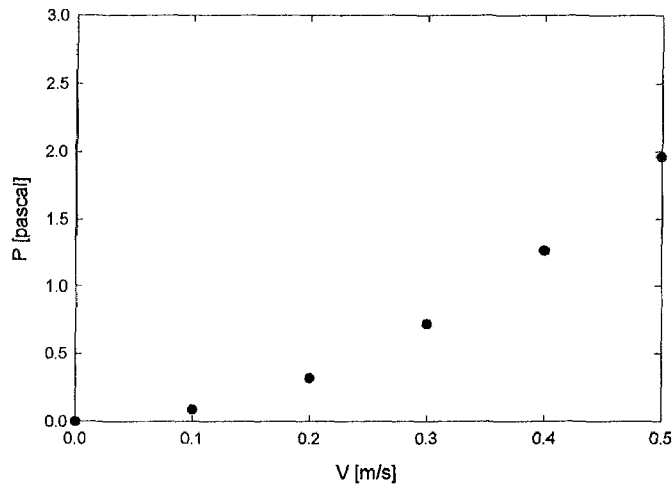


Fig. 3-3-14 The change of pressure drop with respect to the change of inlet gas velocity.

따라서, 전산모사의 결과를 바탕으로 유입 속도와 압력 강하와의 관계를 다음과 같이 구하였다.

$$\Delta P = 7.28 V^{1.92}.$$

2. 저압손형 모듈러 시스템의 설치 및 운전기술 개발

가. 서론

본 연구는 대기오염물질 배출시설 및 생활악취 배출시설에서 발생하는 악취 및 휘발성유기화합물등의 폐가스성분을 생물학적으로 분해·처리하기 위한 방법에 관한 것으로서, 장치의 단위 면적당 폐가스 처리율을 높이고, 장치의 설치 및 유지보수를 용이하게 하며, 장치의 압력손실을 최소화하여 운전비를 절감하기 위한 폐가스를 생물학적처리방법에 의해 효율적으로 제거하는 방법에 관한 것이다.

일반적으로 폐가스를 생물학적으로 처리하는 방법은 폐가스를 분해·처리할 수 있는 미생물을, 미생물이 서식하는데 적합한 환경이 유지되도록 설계된 일정한 반응탑(이하 탈취탑)을 통과시켜 미생물 활동에 의해 이산화탄소, 물 또는 기타 부산물로 배출시키는 방법이다. 종래의

생물학적 처리방법으로는 토양탈취탑과 충전식 탈취탑이 있다. 토양탈취탑은 토양과 퇴비등을 혼합한 필터매디아를 이용하는 방법으로 이러한 토양탈취탑의 경우, 단위면적당 폐가스 처리량이 $5\sim 10\text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 로 매우 낮아 넓은 설치면적을 필요로 하고 또 필터매디아로 토양이나 퇴비를 사용함으로써 공극율이 작아 압력손실이 크며, 시간이 경과함에 따라 필터층이 하중을 받아 압축되기때문에 공기흐름이 원활하지 못하여 탈취효율이 저하되는 단점이 있다. 반면, 충전식 탈취탑은 미생물을 고정화시킨 필터매디아를 일정한 반응기에 충전하여 사용하는 방법으로 이들 충전식 탈취탑의 경우에도, 단위면적당 폐가스 처리량이 $100\sim 200\text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 로 상대적으로 낮아 넓은 설치 면적이 필요한 것이 단점으로 지적되고 있다. 이러한 단점들을 보완하고 장치의 설치 및 보수를 용이하게 하기 위한 새로운 기술들이 개발되어 실용화되고 있다.

본 연구에서는 상술한 바와 같은 종래의 기술의 단점인 장치의 단위면적당 폐가스 처리량을 극대화하여 장치의 설치면적을 최소화하고, 필터층의 높이에 따른 압력손실의 증가요인을 해소하며, 수분 및 영양분을 공급하는 공급장치가 필요한 경우, 최상부의 하나의 공급장치를 통해 모든 단위탈취조의 수분, 영양분 및 pH조절을 용이하게 할 수 있으며, 또한 장치의 설치 및 유지보수가 용이하도록 분해·조립이 가능한 조립식 탈취탑을 구성할 수 있는 폐가스의 생물학적 처리방법을 제공하고자 한다.

나. 장치 구성 및 운전

본 장치의 해결수단으로는 탈취탑내부에 상부 단위탈취조와 하부 단위탈취조를 설치하고 탈취탑내부로 유입된 가스흐름을 상향흐름과 하향흐름이 공존하도록 하여 상향과 하향으로 분지시켜 공급함으로써 단위탈취조의 유속을 감소시키고 이들 단위탈취조를 다단으로 중첩시켜 단위면적당 가스처리량은 증가시키는 방법을 사용하였다. 또, 단위탈취조의 하부에 타공판, 망, 또는 그레이트를 설치하여 가스나 수분이 상향 또는 하향으로 흐를 수 있도록 설치하여 수분, 영양분 및 pH조절제 등을 공급할 경우, 각각의 수분, 영양분 및 pH조절제를 공급하는 공급장치(이하, 영양분공급장치)를 설치하지 않고 하나의 공급장치만으로도 수분과 영양분을 원활히 공급할 수 있게 하였다.

Fig. 3-3-15에서는 본 개발을 설명하기 위한 기본적인 개략도를 나타내었다. Fig. 3-3-15의 (가)에 나타난 탈취탑(1)은 단위탈취조(2)와 단위탈취조(3)로 구성되어 있고 가스유입구(4)가 두 개의 단위탈취조(2, 3)사이에 위치하는 경우이다. 반면 Fig. 3-3-15의 (나)에 나타난 탈취탑(10)은 Fig. 3-3-15의 (가)와 동일하게 단위탈취조(11)와 단위탈취조(12)가 적층되어 있고 가스유입구(13)가 단위탈취조(12)의 하부에 설치되어 있다. 먼저 가스흐름에 대하여 살펴보면, Fig. 3-3-15의 (가)의 경우 가스유입구(4)을 통해 유입되는 가스는 상부와 하부로 배분되

어 가스배출구(5)와 가스배출구(6)으로 분지되어 배출된다. 이때 단위탈취조(2)와 단위탈취조(3)로 흐르는 가스유량이 분지되기 때문에 초기 가스유입구(4)를 통해 유입되는 양의 1/2이 된다. 이때 Fig.3-3-15의 (가)의 단위탈취조(2, 3)의 단면적에 유입되는 가스량은 Fig.3-3-15의 (나)의 단위탈취조의 단면적에 유입되는 가스량의 각각 1/2배가 되어 단위탈취조(2,3)의 선속도는 Fig.3-3-15의 (나)의 경우의 1/2배가 된다. 이런 경우, 장치의 압력손실(ΔP)은 유속(v)의 제곱에 비례하고 높이(H)에 비례($\Delta P \propto v^2 \times H$)하기 때문에 탈취탑(1)은 탈취탑(10)의 1/8배의 해당하는 압력손실을 갖게 된다. 따라서 탈취탑의 높이를 높게 하여도 탈취탑의 압력이 크게 증가하지 않는다. 그러므로 본 장치의 경우, 압력손실로 인한 높이 제한이 없으므로 많은 단위탈취조를 다단으로 높게 하여 단위면적당 폐가스처리량을 크게 할 수 있다.

다음으로 수분, 영양분 및 pH조절제 등을 공급하는 방법에 대하여 설명하면, Fig.3-3-15의 (가)의 경우, 단위탈취조(2)의 하부가 다공판, 금망 또는 그레이트등으로 형성되어 있어 영양분공급장치(7)에서 공급된 수분과 영양분 등은 하부로 흘러 단위탈취조(2,3)의 필터메디아에 흡수 및 흡착되고 남은 잉여분은 침출액저장고(9)에서 저장된다. 따라서 상부에 설치된 하나의 영양분공급장치(7)로 단위탈취조(2)와 단위탈취조(3)에 균일하게 공급할 수 있다. 반면 Fig.3-3-15의 (다)의 경우 별도의 단위탈취조(21, 26)가 독립되어 설치되어 있어 수분, 영양분 및 pH조절제를 단위탈취조(21)와 단위탈취조(26)에 공급하기 위해서는 각각의 독립된 영양분공급장치(23)와 영양분공급장치(27)를 설치해야 한다. 그러므로 본 개발에서는 하부가 다공판, 금망 또는 그레이트로 형성된 단위탈취조를 2단이상으로 구성하여 두 개의 단위탈취조 사이 또는 상부와 하부에 가스를 유입시킴으로써 단위면적당 가스처리량의 극대화하고 적은 수의 영양분공급장치를 사용하여 수분과 영양분등을 균일하게 상·하부 탈취조에 공급할 수 있다. 하지만 탈취탑에 설치되는 영양분공급장치의 수는 크게 제한을 받지 않는다. 2단의 단위탈취조로 구성된 탈취탑은 최대 2개의 영양분공급장치를 갖고, 3단의 단위탈취조로 구성된 탈취탑은 최대 3개의 영양분공급장치를 갖고, 4단의 단위탈취조로 구성된 탈취탑은 최대 4개의 영양분공급장치를 갖을 수 있다. 하지만 일반적인 조건에서의 영양분공급장치는 각 탈취탑 상부에 하나의 영양분공급장치를 설치하는 것이 바람직하다. 그러나 담체자체가 미생물이 성장하는데 필요한 수분, 영양분 그리고 pH조절기능을 가지고 있고 유입되는 폐가스중에 수분, 영양분등이 많이 포함되어 있는 경우, 영양분공급장치를 특별히 설치할 필요는 없다.

본 개발의 탈취탑의 재질은 철, 도금강, 에폭시나 폴리우레탄이 코팅된 철과 같은 철강재료와 스테인레스강 그리고 에프알피(FRP), 피브시(PVC), 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 재생고분자 등과 같은 고분자재료를 사용할 수 있다. 탈취탑의 모양은 원형 및 다각형 형태로 사용가능하며, 가스유입구와 가스배출구의 모양도 원형 및 다각형 형태로 사용가능하다. 그러므로 탈취

탑, 가스유입구 및 가스배출구의 크기와 모양은 특별한 제한을 두지 않는다. 또한 탈취탑은 일체형 또는 분리·조립이 용이한 조립식탈취탑(stakable tray 또는 removable tray)으로 구성할 수 있다. 일반적으로 조립식탈취탑의 경우, 단위탈취조를 하나의 하위모듈(sub-module)로 하고, 이를 다시 직렬, 병렬 또는 직렬과 병렬의 혼합형으로 구성한 탈취탑을 단위모듈(module)로 하여 구성한다. 이들 단위모듈을 중첩시켜 사용함으로써, 장치의 운반, 설치 및 유지보수가 용이하게 할 수 있으며, 다양한 처리용량에 따라 규격화된 하위모듈 또는 단위모듈의 수를 증가시켜 대처할 수 있는 장점이 있다. 그리고 탈취탑에 사용되는 필터매디아는 이탄재, 퇴비, 톱밥, 활성탄, 진주암(perlite), 조개껍질, 나무껍질, 나무조각, 펄프, 고분자 재료, 세라믹재료 또는 이들 성분을 혼합하여 성형한 복합재료등에서 선택된 1종이상의 성분을 사용한다. 또한 필터매디아는 탈취탑의 안정화 및 처리효율을 향상시키기 위해 폐가스 분해 미생물을 인위적으로 접종(inoculation)하여 사용한다.

Fig. 3-3-16는 본 개발에 의한 제1의 실시예로써, 2개의 단위탈취조로 구성된 탈취탑의 형태와 내부의 가스의 흐름(화살표시)을 나타낸 공정도이다. 먼저 Fig. 3-3-16의 (가)의 경우, 2개의 단위탈취조(31)와 단위탈취조(32), 가스유입구(30), 영양분공급장치(33), 가스배출구(36, 37), 그리고 영양분공급장치(33)에서 공급된 수분, 영양분 및 pH조절제의 잉여분을 저장하는 침출액저장고(34)로 구성된다. 가스유입구(30)에서 유입된 가스는 일부는 단위탈취조(31)를 통해 가스배출구(36)를 통해 배출되고 나머지 일부는 단위탈취조(35)를 통해 가스배출구(37)를 통해 배출된다. Fig. 3-3-16의 (나)의 경우, Fig. 3-3-16의 (가)의 경우와 역으로 가스유입구(39)와 가스유입구(40)를 통해 유입된 가스는 상부에서 단위탈취조(42)를 통해, 그리고 하부에서는 단위탈취조(44)를 통해 가스배출구(46)를 통해 배출된다. Fig. 3-3-16의 (가)와 (나)의 경우에도 수분, 영양분 및 pH조절제의 공급이 필요한 경우 단위탈취조(42)의 상부에 영양분공급장치(45)를 설치한다. 이때 수분, 영양분 그리고 pH조절제는 단위탈취조(42)의 상부에서 공급되어 상부에서 하부로 흐르게 된다.

Fig. 3-3-17은 본 개발에 의한 제2의 실시예로써, 3개의 단위탈취조로 구성된 탈취탑의 형태와 내부가스의 흐름을 나타낸 공정도이다. Fig. 3-3-17의 (가)에 나타낸 탈취탑(47)는 2개의 가스유입구(51, 52)와 가스배출구(57, 58)를 갖게된다. 가스유입구(51)를 통해 유입된 가스는 단위탈취조(48)와 단위탈취조(49)를 통과해 일부는 가스배출구(57)를 통해 배출되고 가스유입구(52)에서 유입된 폐가스는 단위탈취조(50)을 통과한 후 가스배출구(58)로 배출된다. 반면 영양분 공급장치에서 공급된 수분, 영양분 그리고 pH 조절제는 단위탈취조(48), 단위탈취조(49) 그리고 단위탈취조(50)을 차례로 통과한 뒤, 침출액 저장고(53)에 저장된다. Fig. 3-3-17의 (나)에 나타낸 탈취탑(59)는 Fig. 3-3-17의 (가)에 나타낸 탈취탑(47)의 가스흐름을 반대로 했을 경우를 나타낸 공정도이다. 가스유입구(60)에서 유입된 폐가스는 단위탈취조(62)를 통과

한 뒤 가스배출구(69)로 배출되고, 가스유입구(61)로 유입된 폐가스는 단위탈취조(63)과 단위탈취조(64)를 상방향과 하방향으로 나누어 통과한 뒤 일부는 가스배출구(69)를 통해 배출되고, 나머지 일부는 가스배출구(70)을 통해 배출된다.

Fig. 3-3-18는 본 개발에 의한 제3의 실시예로써, 4개의 단위탈취조로 구성된 탈취탑의 형태와 내부 가스의 흐름을 나타낸 공정도이다. Fig. 3-3-18의 (가)에서는 가스유입구(72)를 통해 유입된 가스는 단위탈취조(74)와 단위탈취조(75)를 상향과 하향으로 분지되어 통과해 가스배출구(83)와 가스배출구(84)를 통해 배출되고 가스유입구(73)를 통해 유입된 가스는 단위탈취조(76)와 단위탈취조(77)를 각각 분지되어 통과해 가스배출구(84)와 가스배출부(85)를 통해 배출된다. 이 경우에도 단위탈취조(74)의 상부에 하나의 영양분공급장치(78)를 통해 단위탈취조(74)에서 단위탈취조(77)까지 수분, 영양분 및 pH조절제를 균일하게 공급할 수 있다. 하지만 단위탈취조의 수가 많아지는 경우 영양분공급장치는 1개 이상으로 설치할 수 있다. 제4 Fig. 3-3-18의 (나)에서는 Fig. 3-3-18의 (가)의 역을 나타낸 공정도이다. 폐가스는 가스유입구(86, 87, 88)를 통해 유입되어 Fig. 3-3-18의 (가)와 동일한 방법으로 단위탈취조를 통과해 가스배출구(98, 99)를 통해 배출된다.

Fig. 3-3-19는 본 개발에 의한 제4의 실시예로써, 2단의 단위탈취조로 이루어진 2개의 탈취탑(108, 109)을 직렬로 연결한 한 예를 나타낸 공정도이다. 가스유입구(100)로 유입된 가스의 일부는 탈취탑(108)의 단위탈취조(101)를 통과한 후 연결도관(103)를 통해 탈취탑(109)의 단위탈취조(105)를 하향흐름으로 통과해 가스배출구(107)를 통해 배출된다. 분지된 나머지의 가스는 탈취탑(108)의 단위탈취조(102)를 통과해 연결도관(104)을 통과한 후, 탈취탑(109)의 단위탈취조(106)을 거쳐 가스배출구(107)를 통해 배출된다. 각각의 탈취탑(108, 109)은 연결도관(103, 104)로 연결하거나 분리할 수 있다.

Fig. 3-3-20은 본 개발에 의한 제5의 실시예로써, 3단의 단위탈취조로 이루어진 2개의 탈취탑(112, 122)을 직렬로 연결한 것이다. 가스유입구(110, 111)를 통해 유입된 가스는 그림6에 표시한 화살표에 따라 흐름이 형성되어 가스배출구(120, 121)을 통해 배출된다. 4단 이상의 단위탈취조로 이루어진 탈취탑도 직렬로 연결할 수 있으며, 직렬로 연결하는 탈취탑의 수는 3개 이상으로도 가능하다.

Fig. 3-3-21은 본 개발에 의한 제6의 실시예로써 2단 단위탈취조로 이루어진 2개의 탈취탑(123, 124)을 병렬로 연결한 것이다. 가스유입구(125)에서 유입된 가스의 일부는 단위탈취조(126)과 또다른 단위탈취조(128)을 상향흐름으로 통과하여 가스배출구(130)을 통해 배출되고, 나머지 일부는 단위탈취조(127)과 또다른 단위탈취조(129)를 하향흐름으로 통과하여 가스배출구(131)로 배출된다. 이때 병렬로 연결하는 탈취탑의 수는 3개이상으로도 가능하다.

Fig. 3-3-22은 본 개발에 의한 제7의 실시예로써, 3단의 단위탈취조로 이루어진 2개의 탈취

탑(137)을 병렬로 연결하는 처리방법을 나타낸 것이다. 폐가스의 처리경로는 화살표로 표시된 방향과 같다. 가스유입구(138)로 유입된 폐가스는 화살표의 방향으로 각 단위탈취조를 통과한 후 가스배출구(139)을 통해 배출된다. 이 경우에도 병렬로 연결하는 탈취탑의 수는 2개이상으로도 할 수 있다.

Fig. 3-3-23는 본 개발에 따른 제8의 실시예로써, 2단의 단위탈취조(140, 141)로 이루어진 탈취탑이다. 본 실시예에서는, 하나의 단위탈취조(141)는 다시 2개의 하위탈취조(142, 143)가 직렬로 연결되어 있다. 황화합물이나 질소화합물의 경우, 분해시 질산과 황산이 부산물로 생성이 되어 필터메디아가 산성화되는 경향이 나타난다. 이런 경우, 특히 산성을 중화할 수 있는 담체를 하위탈취조(143, 144)에 충전하여 처리하는 것이 좋다. 본 실시예에서는 2개의 하위탈취조가 직렬로 연결된 2개의 단위탈취조로 이루어진 탈취탑을 설명하였지만 하위탈취조의 수와 단위탈취조의 수는 3개 이상도 사용할 수 있다.

Fig. 3-3-24은 본 개발에 따른 제9의 실시예로써, Fig. 3-3-24의 (가)는 4단의 단위탈취조로 구성된 탈취탑에 2개 이상의 영양분공급장치(155, 156)가 설치된 탈취탑을 나타낸 것이다. 본 개발에서는 하나의 탈취탑에는 하나의 영양분공급장치를 설치하는 것이 경제적으로 바람직하나 미생물의 분해활동을 촉진시키고, 필터메디아의 산성화가 급격히 일어나는 경우에 한하여 2개이상의 영양분공급장치를 설치할 수 있다. Fig. 3-3-24의 (나)는 영양분 공급장치를 노즐로 분사하는 것이 아니라 단위탈취조(157, 158)의 내부에 파이프형태의 관개장치(161, 162, irrigator)를 이용하여 수분, 영양분 및 pH조절제를 공급하는 예를 나타낸 것이다. 이 경우에도 관개장치(161, 162)의 수와 위치는 제한을 받지 않는다.

Fig. 3-3-25은 본 개발에 따른 제10의 실시예로써, 4단의 단위탈취조로 구성된 영양분 공급장치가 설치되지 않는 예이다. 상술한 바와 같이 일반적인 경우에는 탈취탑 하나에 하나의 영양분 공급장치를 설치하는 것이 바람직하나 필터메디아 자체에 수분, 영양분 그리고 pH조절기능을 가지고 있는 필터메디아를 사용하고 또 탈취탑으로 유입되는 폐가스성분에 수분과 탄소와 질소등의 영양분이 포함되어 있을 경우 특별히 영양분공급장치를 설치하지 않고 사용할 수 있다. 하지만 극히 제한적으로 사용되며, 탈취탑내의 미생물의 활성을 극대화하여 탈취효율을 높이기 위해서는 적어도 하나의 탈취탑에는 하나의 영양분 공급장치를 사용하는 것이 바람직하다.

Fig. 3-3-26는 본 개발에 따른 제11의 실시예로써, 4단의 단위탈취탑(167)으로 구성된 각각 4개의 탈취탑(168, 169)을 가스유입구(173)를 이용하여 가스분산판(170)의 좌측과 우측에 병렬로 연결한 예이다. 가스분산판(170)은 8개의 탈취탑으로 유입되는 가스를 균일하게 분배하기 위한 장치이다. 가스분산판(170)의 구성은 가스유입구(171), 탈취탑(168, 169)로의 가스유입구(173)과 하부용액저장고(180)으로 구성된다. 여기서 가스분산판(170)의 하부용액저장고

(180)는 각각 4개의 탈취탑(168, 169) 하부의 침출액저장고(178)와 연결하여 사용할 수 있다. 보다 상세히 설명하기 위해 가스분산판(170)에 연결된 하나의 탈취탑(167)에 대해서 설명하면, 가스유입구(171)로 유입된 폐가스는 가스분산판(170)에서 균일하게 분배되어 가스유입구(173)를 통해 탈취탑(167)에서 미생물의 활동에 의해 처리된 후 가스배출구(174)로 배출된다. 앞서 상술한 실시예에서와 같이 탈취탑(167)의 가스유입구와 가스배출구를 역으로 한 형태도 사용가능하며, 가스배출구(174)로 나누어 배출된 공기는 필요에 따라 다시 하나의 배출덕트로 합하여 배출할 수도 있다. 본 실시예에서는 가슴장치(172)를 추가로 설치할 수 있는데, 이 경우 가스분배와 탈취탑으로 유입되는 폐가스의 상대습도를 80~99%까지 조절하여 탈취탑내부의 수분함량을 일정하게 조절하는 기능은 물론, 폐가스중에 포함되어 있는 먼지나 이물질을 제거할 수 있는 장점이 있다. 일반적으로 건조기나 퇴비화공정등에서 배출되는 폐가스는 많은 먼지를 수반하게 되는데, 이 경우 폐가스와 유입된 먼지가 탈취탑으로 여과없이 유입되면 탈취탑내부에 충전된 필터메디아의 공극을 메워 가스흐름의 단락(channeling)을 일으키는 문제점을 있으므로 본 개발의 실시예를 적용할 경우 매우 효과적이다. 여기서 사용되는 가스분산판(170)의 모양은 원통형 또는 다각형의 형태로 사용할 수 있다. 폐가스의 균일한 분배와 하부에 침전된 이물질을 배출하는데 용이하게 하기 위해 측면과 바닥면에 경사각을 주어 사용할 수 있다. 특히, 가스분산판이 원형인 경우, 상부와 하부의 직경을 달리하여 사용할 수 있다. 또한 본 실시예에서 가스분산판(170)과 탈취탑(168, 169)의 구성은 가스분산판(170)을 중심으로 우측, 좌측 또는 우측과 좌측을 동시에 연결하여 사용가능하다. 이 경우 탈취탑(178)의 하부침출액저장고(167)과 가스분산판(170)의 하부용액저장고(180)을 연결하여 침출액이 통할 수 있도록 하여 사용할 수 있다. 그리고 가스분산판(170)과 연결하는 탈취탑의 개수와 탈취탑을 구성하고 있는 단위탈취조의 단수를 늘리고 줄이는데 큰 문제점이 없으므로 연결하는 탈취탑(167)의 개수와 단위탈취조의 단수는 제한을 두지 않는다. 또한, 본 실시예의 가스유입구와 가스배출구의 모양과 형태도 제한을 두지 않는다.

Fig. 3-3-27은 본 개발에 따른 제12의 실시예로써, 장치의 운반, 설치 및 유지 보수의 용이성을 향상시키기 위해 탈취탑을 다음과 같이 구성한다. 하나의 단위탈취조(182)를 하나의 하위모듈(sub-module) A(181, 182, 183, 184)로 정의하고 이를 분해·조립이 가능한 조립식 트레이(removable or stackable tray) 형태로 제작한 뒤, 적층하여 단위모듈(unit module)인 탈취탑(199)을 구성한다. 여기서 적층할 수 있는 조립식 트레이의 개수는 2개이상으로 한다. 본 실시예에서는 4개의 단위탈취조(181~184)를 각각 적층하여 만든 탈취탑(199)을 나타낸 것이다. 보다 상세히 설명하면 가스유입구(188, 189, 190) 또는 가스배출구(191, 192)가 설치된 하부가 타공판, 금방 또는 그레이트등으로 이루어져 가스나 액체가 통과할 수 있게 제작된 단위탈취조(181)에 일정높이까지(음영부분) 필터메디아를 충전시킨 단위탈취조(181)를 하나의 하위

모듈 A로 정의한다. 조립식탈취탑(199)은 4개의 단위모듈 A를 서로 엇갈리게 차례로 적층한 후, 상부에는 영양분공급장치(187)이 설치된 상부탑(186)과 하부에는 가스배출구(190)를 침출액저장고(192)을 조립하여 구성한다. 이때 사용되는 단위탈취조(181)의 모양은 원형이나 다각형 형태로 사용이 가능하며 재질은 철, 도금강, 에폭시나 폴리우레탄이 코팅된 철과 같은 철강재료, 스테인레스강 그리고 에프알피(FRP), 피브시(PVC), 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 그리고 재생고분자 등을 사용할 수 있다. 또한 가스유입구(188,189,190)와 가스배출구(191,192)의 모양도 원형 및 다각형등 어느 형태로도 사용이 가능하다. 각 단위모듈을 적층할 때 가스의 누출을 방지하기 위한 밀봉재(sealing material)을 사용한다. 그리고 탈취탑, 가스유입구 및 가스배출구의 크기는 특별한 제한을 두지 않으며, 적층하는 하위모듈의 개수와 구성방법은 특별히 제한을 받지 않으므로 Fig.3-3-15에서 Fig.3-3-27까지 상술한 모든 실시예에 적용이 가능하다. 이러한 방법으로 탈취탑을 구성하는 경우, 동일한 모양의 하위모듈을 규격화하여 적층할 수 있기 때문에 운반, 설치 및 유지보수가 용이한 장점을 가지고 있다.

다. 결론

탈취탑내부에 상부 단위탈취조와 하부 단위탈취조를 설치하고 탈취탑내부의 가스흐름을 상향흐름과 하향흐름이 공존하도록 하여 상향과 하향으로 배분·분산시킴으로써 단위탈취조내의 유속을 감소시켜 종래의 기술과 비교하여 압력손실을 1/8배이상으로 감소시키고 이들 단위탈취조를 다단으로 구성하여 사용하므로 단위면적당 가스처리량을 $1000\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 이상으로도 처리 가능하다. 또 단위탈취조의 하부에 타공판, 금망, 또는 그레이트를 설치함으로써, 가스가 상향 또는 하향으로 흐를 수 있고, 수분, 영양분 또는 pH조절제가 하방향으로 흐를 수 있도록 하여 각각의 단위 탈취조에 수분 및 영양분 공급장치를 설치하지 않고, 상부에 적은 수의 공급장치만 설치함으로써 모든 단위 탈취조에 수분과 영양분을 원활히 공급할 수 있다. 마지막으로 단위탈취조와 탈취탑을 분해·조립이 용이하도록 하기 위하여 각 단위 탈취조를 하나의 하위모듈로 하여 이를 직렬, 병렬 또는 직렬과 병렬의 혼합형태로 분해·조립이 가능하게 함으로써 장치의 운반 및 설치 그리고 보수가 매우 용이한 장점이 있다.

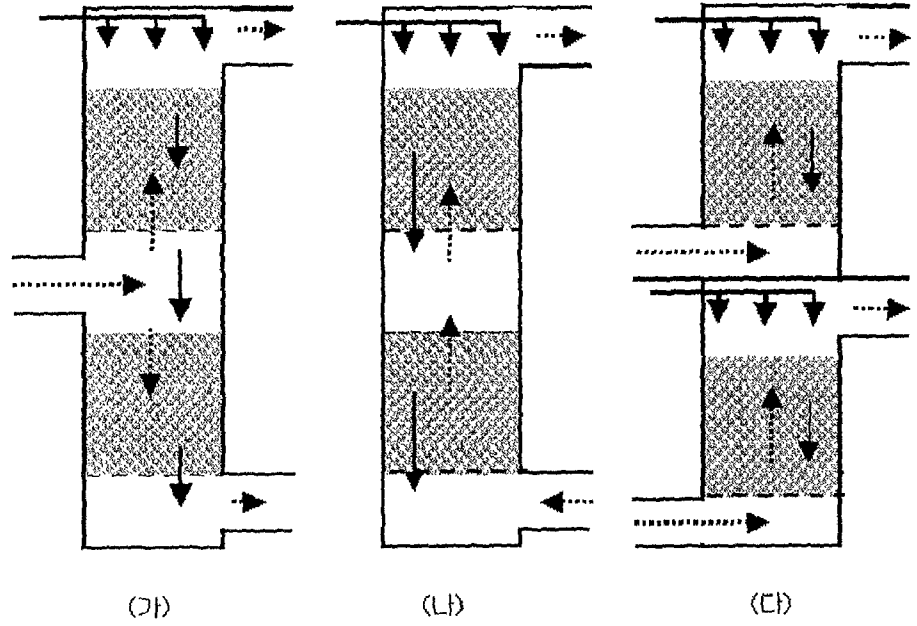


Fig. 3-3-15. 기본적인 개략도.

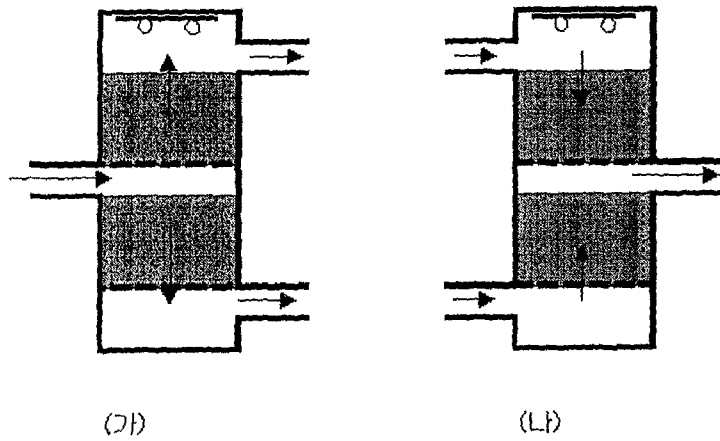
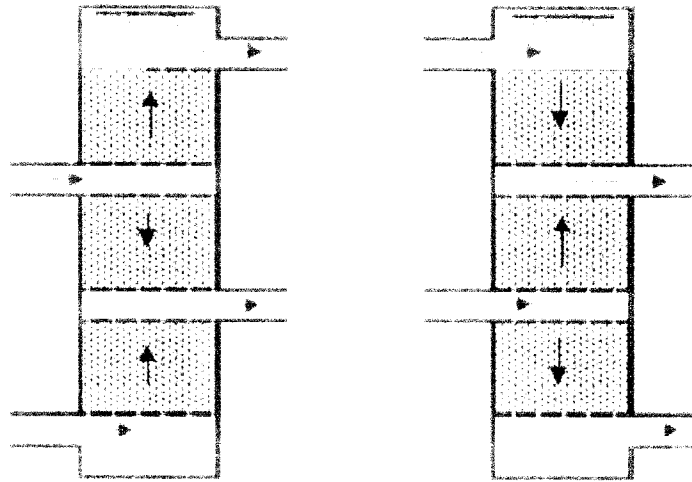


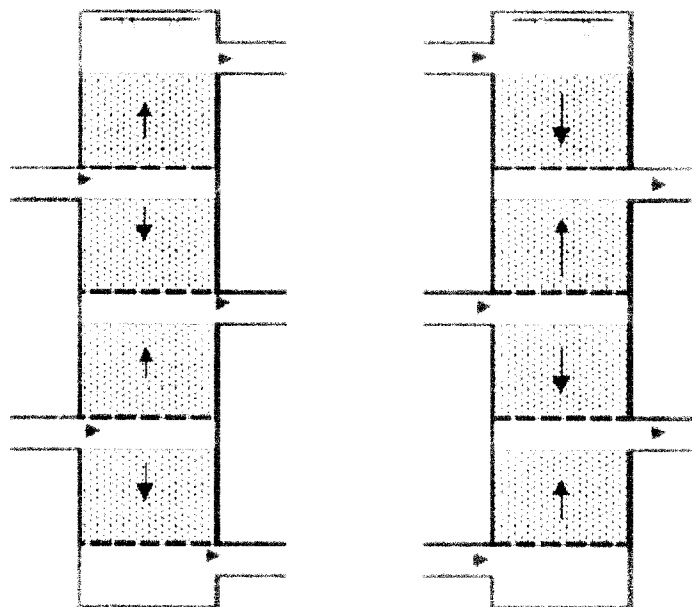
Fig. 3-3-16. 2개의 탈취조로 구성된 탈취탑.



(가)

(나)

Fig. 3-3-17. 3개의 탈취조로 구성된 탈취탑.



(가)

(나)

Fig. 3-3-18. 4개의 탈취조로 구성된 탈취탑.

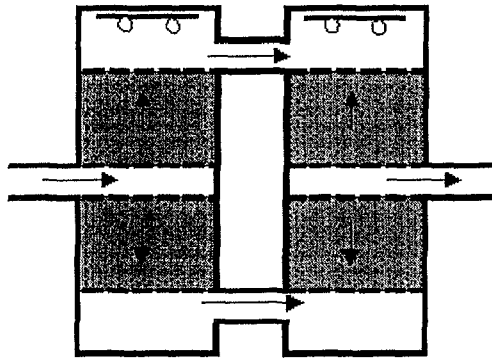


Fig. 3-3-19. 2단의 단위탈취조로 구성된 2개의 탈취탑.

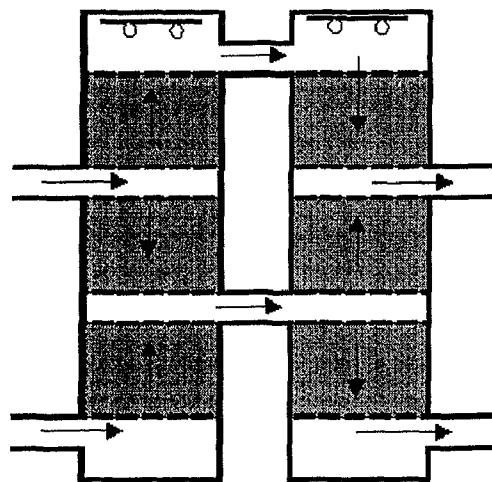


Fig. 3-3-20. 3단의 단위탈취조로 이루어진 2개의 탈취탑을 직렬로 연결.

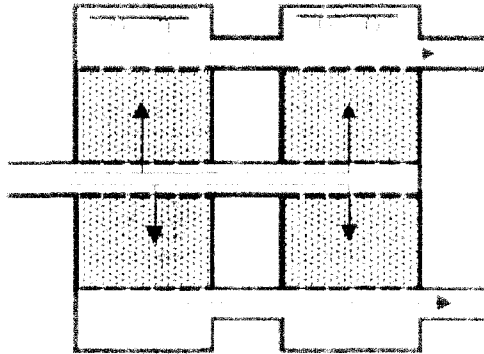


Fig. 3-3-21. 2단의 단위탈취조로 구성된 2개의 탈취탑을 병렬로 연결

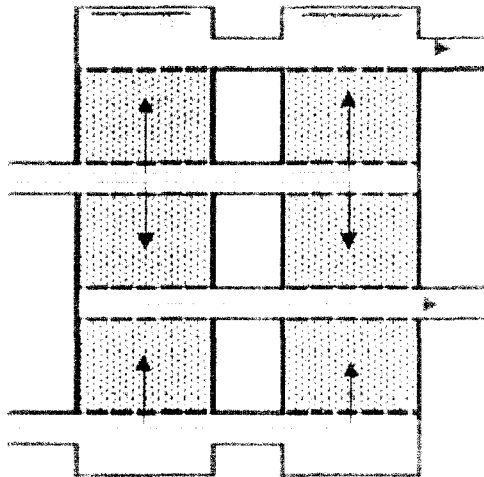


Fig. 3-3-22. 3단의 단위탈취조로 이루어진 2개의 탈취탑을 병렬로 연결.

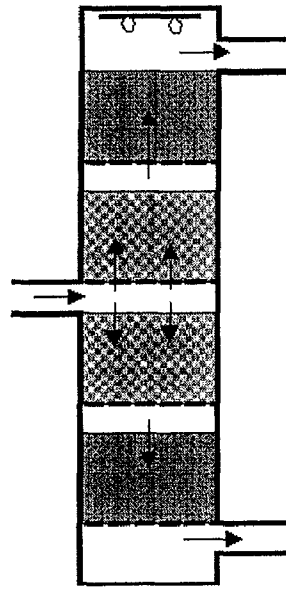


Fig. 3-3-23 2단의 단위탈취조로 이루어진 탈취탑.

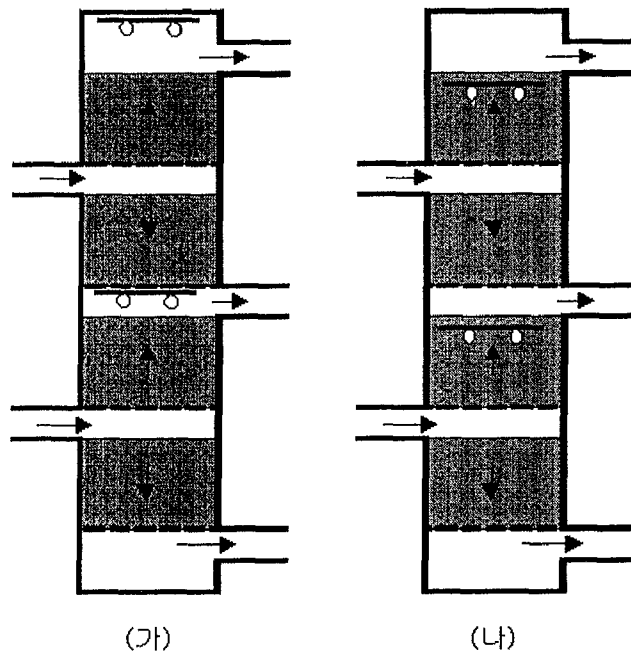


Fig. 3-3-24. 4단의 단위탈취조로 구성된 탈취탑에 2개 이상의 영양분공급장치가 설치된 탈취탑

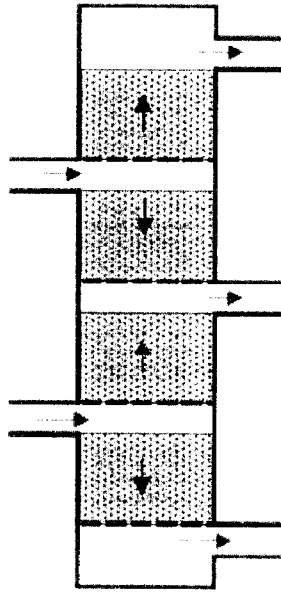


Fig. 3-3-25. 4단의 단위탈취조로 구성된 영양분 공급장치가 설치되지 않은 예.

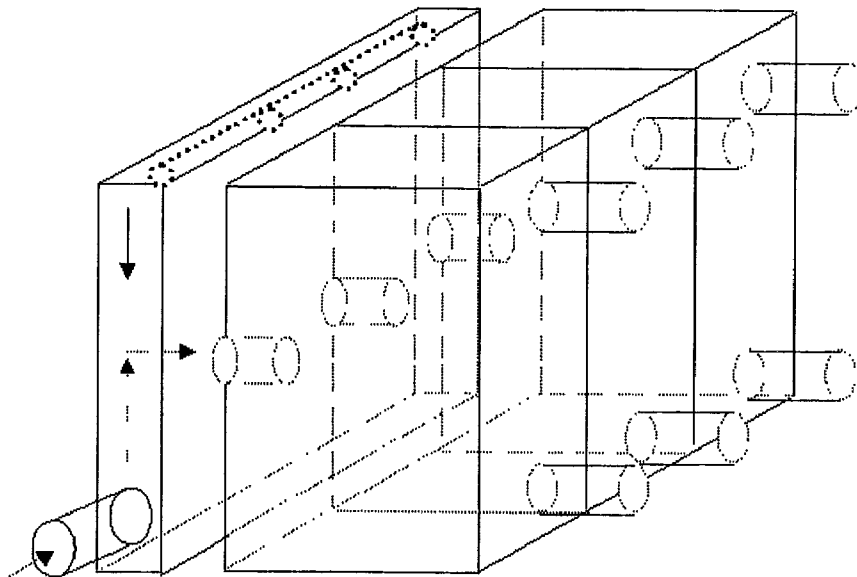


Fig. 3-3-26. 2단의 단위탈취탑으로 구성된 각각 4개의 탈취탑을 가스유입구를 이용하여 가스분산판의 좌측과 우측에 병렬로 연결한 예.

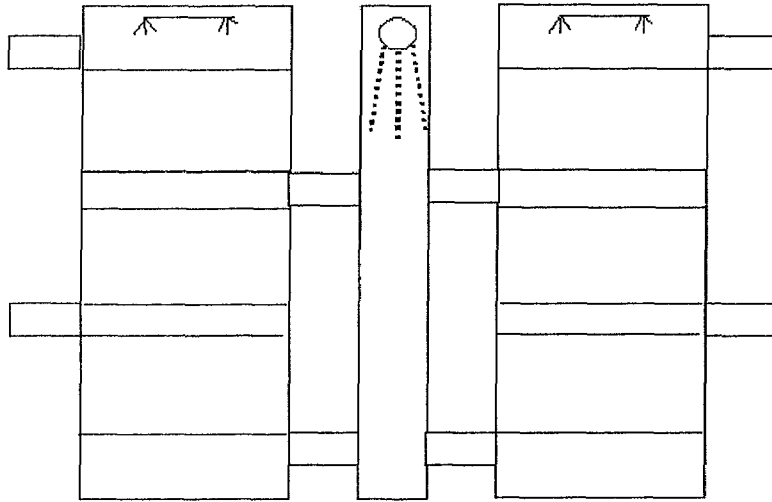


Fig. 3-3-27. 4개의 단위탈취조를 각각 적층하여 만든 탈취탑.

제 4 절 시스템 Scale-up 기술과 최적제어 방안 확보 및 실증테스트를 통한 종합처리시스템 운전기술 확보

1. 페인트 제조 공정에서 배출되는 휘발성유기화합물 제거

가. 개요

(1) Pilot test 목적

본 Pilot test 는 OO 페인트 OO 공장의 페인트 제조 공정에서 배출되는 휘발성유기화합물(VOCs)를 바이오필터를 이용한 처리효과를 파악하기 위하여 실시하였다.

(2) 처리방식

바이오필터(Biofilter)

(3) Pilot 설치장소

- Pilot test I : 자동차 보수용 도료 공장
- Pilot test II : 자동차 강판 도료 공장

(4) Pilot test 경과

Pilot test 기간은 5 월 8 일부터 5 월 30 일까 총 23 일간 행하였으며 5 월 8 일부터 5 월 22 일까 초기 15 일간은 자동차 보수용 도료공장의 공정가스를 처리하였으며 5 월 23 일부터 5 월 30 일까지는 자동차 강판 도료 공장의 공정가스 처리에 대한 바이오필터 처리성능을 확인하였다.

Table 3-4-1. Pilot test 일정 및 경과사항.

일 정	경 과 사 항
5 월 4 일	Pilot 장비 현장 설치
5 월 8 일	Duct 연결 및 가동시작
5 월 22 일	자동차 보수용 도료 공장 파일럿테스트 완료
5 월 24 일	자동차 강판 도료 공장 바이오필터 설치
5 월 30 일	파일럿테스트 완료 및 장비 철거

(5) Pilot test 조건

pilot test 실험기간의 유입공정가스의 온도, 바이오필터 침출수의 pH 그리고 바이오필터층의 압력손실을 아래의 Table 3-4-2.에 나타내었다. 유입공정가스의 온도는 19.9~24.9℃로 바이오필터의 적정운전온도인 5~50℃의 범위내에서 유지되었으며, 바이오필터내의 침출수의 pH는 미생물의 최적성장조건인 6.8~7.8 정도로 유지되었다. 또 운전기간 중 바이오필터층의 압력손실은 3~43.5mmAq 이하로 매우 낮게 유지되었다.

Table 3-4-2. 평균공정조건.

공정변수	범 위	비 고
온도(℃)	- 입구 : 19.9 ~ 24.9 - 출구 : 21.7 ~ 27.5	
PH	6.8 ~ 7.8	바이오필터 침출수 pH
압력손실(mmAq)	3 ~ 43.5	필터층 1.3m

(6) 바이오필터 주요사양

본 pilot test 에 사용된 바이오필터 설비의 주요 사양을 Table 3-4-3.에 나타내었다. 실험기간 처리유량은 11~15 m³/min 으로 설정하여 바이오필터내의 공탑체류시간(EBCT)을 36~49 초로 하였다. 바이오필터내에 충전된 담체는 미생물이 사전에 고정화된 Pre-inoculated support 를 사용하였다. 또한 사용된 담체의 입경은 4~8mm 이었다.

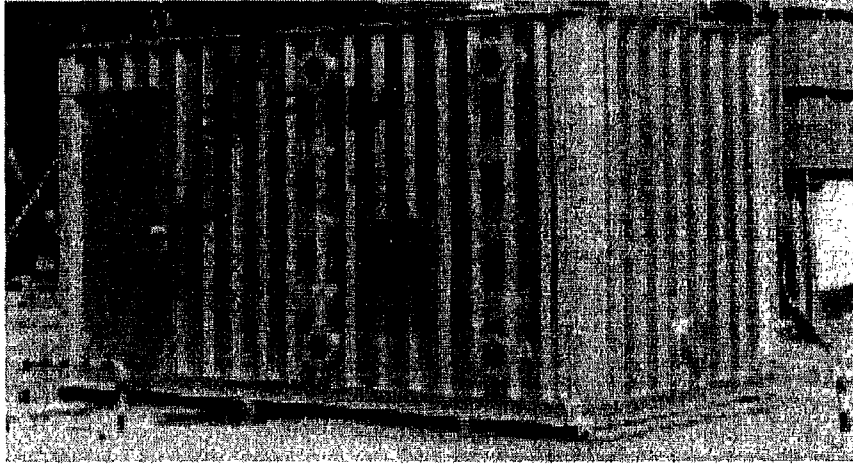
Table 3-4-3. 바이오필터의 주요 사양.

항 목	사 양	비 고
주요구성	송풍기	최대 30 m ³ /min * 300mmAq
	가습기	0.7 X 0.7 X 2.6(m)
	본 체	3 X 2.4 X 2.6(m)
장치 크기 (m ³)	18	
처리 유량 (m ³ /min)	6 ~ 18	
담체충전량 (m ³)	9	Pro-inoculated support
공탑체류시간(secs)	10 ~ 60	
동 력 (kw)	3.75	

(7) Pilot test 장치사진

Fig. 3-4-1.에서는 본 파일럿 실험에 이용된 바이오필터 시스템의 실물사진을 나타내었다.

Fig. 3-4-1. 파일럿 바이오필터 시스템.



나. 휘발성유기물질 배출 및 제거 효율

(1) 자동차 보수용 도료공장

(가) 자동차 보수용 도료공장의 휘발성 유기물질 배출 현황

테스트기간동안 자동차 보수용 도료공장에서 배출되는 공정가스의 농도는 Table 2.1.에 나타내었다. 배출되는 공정가스의 농도는 일평균치로 최저 300ppm 에서 730ppm 까지 일자별로 공정조건에 따라 많은 변화를 나타내었다. 전체 평균은 약 500ppm 정도의 배출농도를 나타내었다. 오전 시간대의 공정가스의 농도는 특별히 측정하지 않았으나 오후 시간대와 유사한 배출농도를 가질 것으로 판단되어진다.

Table 3-4-4. 자동차보수용 도료공장의 휘발성 유기화합물질 배출농도.

일자	유입농도평균치(ppm)	측정시간
5월 8일	348	13:05~16:30
5월 11일	498	11:05~16:45
5월 15일	603	13:15~17:00
5월 18일	733	13:15~17:00
5월 22일	300	11:55~15:00
평균치	496.4	

● 유입농도 : Portable FID 측정치(as methane)

Fig. 3-4-2.에서 Fig. 3-4-6.에서는 테스트기간동안 배출된 공정가스의 농도를 시간대별로 측정
한 데이터를 나타내었다.

Fig. 3-4-2.에서는 5월 8일 오후시간대의 배출농도를 측정한 결과이다. 전반적으로 500ppm 이
하
의 낮은 농도를 나타내었으나 오후 4시경에 822ppm의 높은 농도치를 나타내었다. 이는 페인
트 제조 공정상에 비정상적인 조건에 기인한 것으로 판명되었다.

Fig. 3-4-2. 자동차보수용 도료공장의 휘발성유기물질 배출농도(5월 8일).

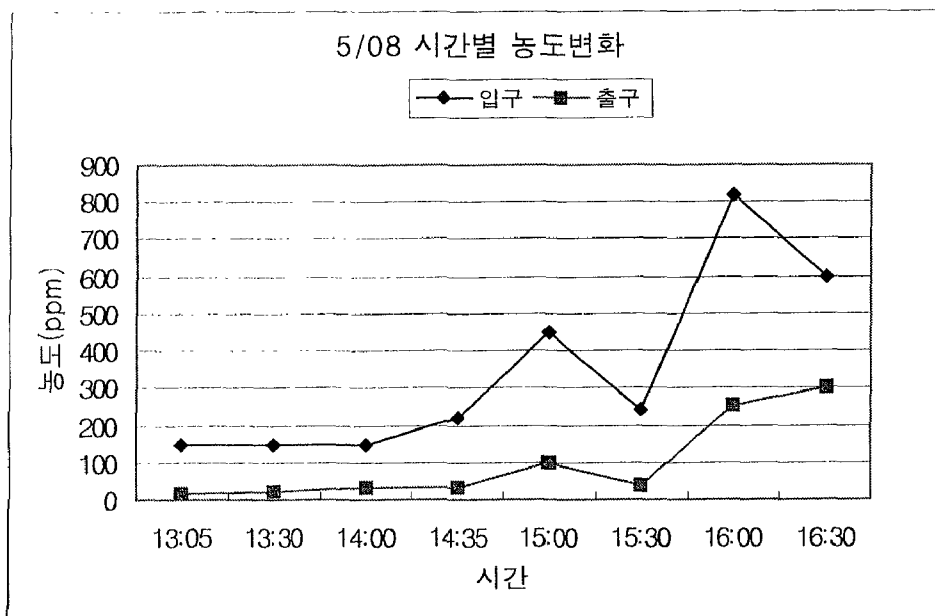


Fig. 3-4-3.에서는 5 월 11 일 11:50 부터 16:45 까지 측정 한 결과를 나타내었다. 작업을 중지한 점심시간이 끝나는 13:00 의 배출농도가 250ppm 으로 매우 낮은 수치를 나타내었으며 작업이 시작되면서 500ppm 이상으로 상승하였다. 하지만 오후 작업시간 동안 특별한 농도 변동이 없이 매우 안정된 모습을 보여 주었다.

Fig. 3-4-3. 자동차보수용 도료공장의 휘발성유기물질 배출농도(5 월 11 일).

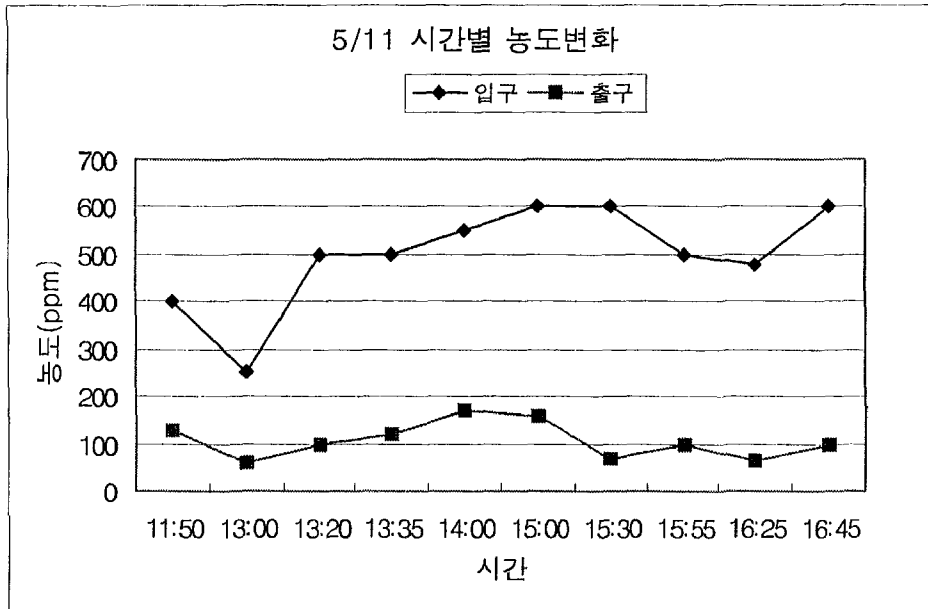


Fig. 3-4-4.에서는 5 월 15 일 오후 시간대의 공정가스의 배출농도를 측정하였다. 배출농도는 500ppm 에서 700ppm 사이에서 매우 안정된 모습을 보였다.

Fig. 3-4-4. 자동차보수용 도료공장의 휘발성유기물질 배출농도(5 월 15 일).

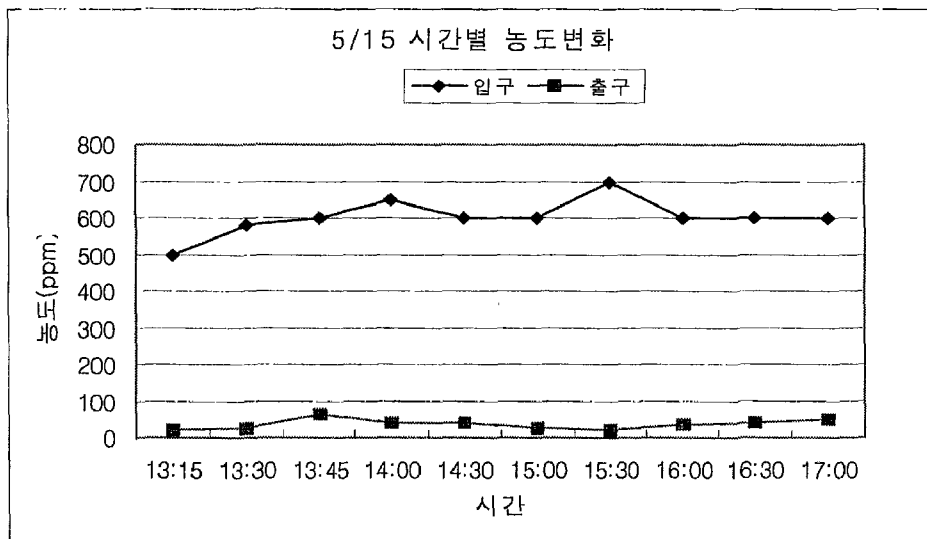


Fig. 3-4-5.에서는 5 월 18 일의 오후시간대의 공정가스 배출농도를 측정된 결과이다. 전날의 측정치와 달리 오후 시간대의 배출농도가 1200ppm 까지 상승하였으며 오후 4 시경 이후 전날의 측정치와 유사한 결과를 나타내었다. 이 시간대의 특별한 공정의 변화가 있었음을 나타내고 있다.

Fig. 3-4-5. 자동차보수용 도료공장의 휘발성유기물질 배출농도(5 월 18 일).

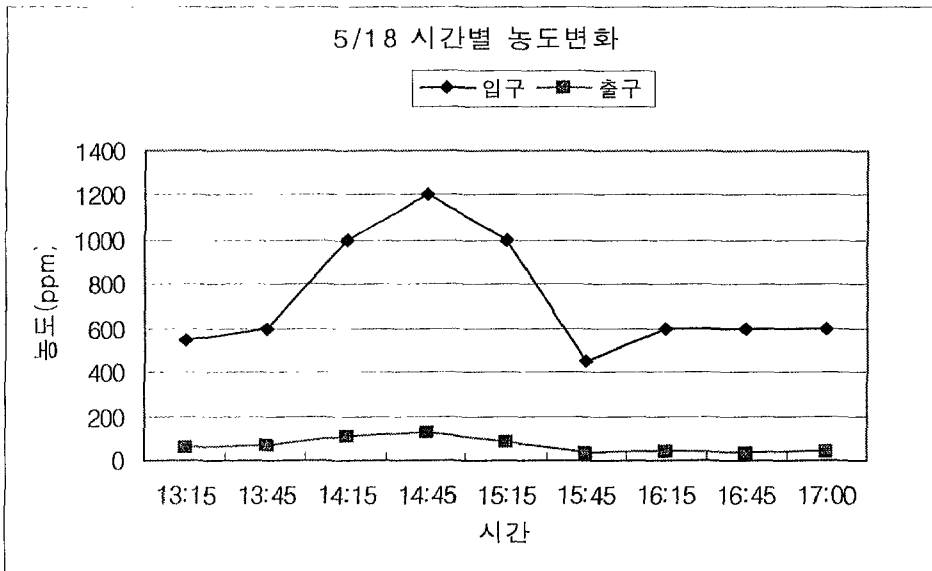
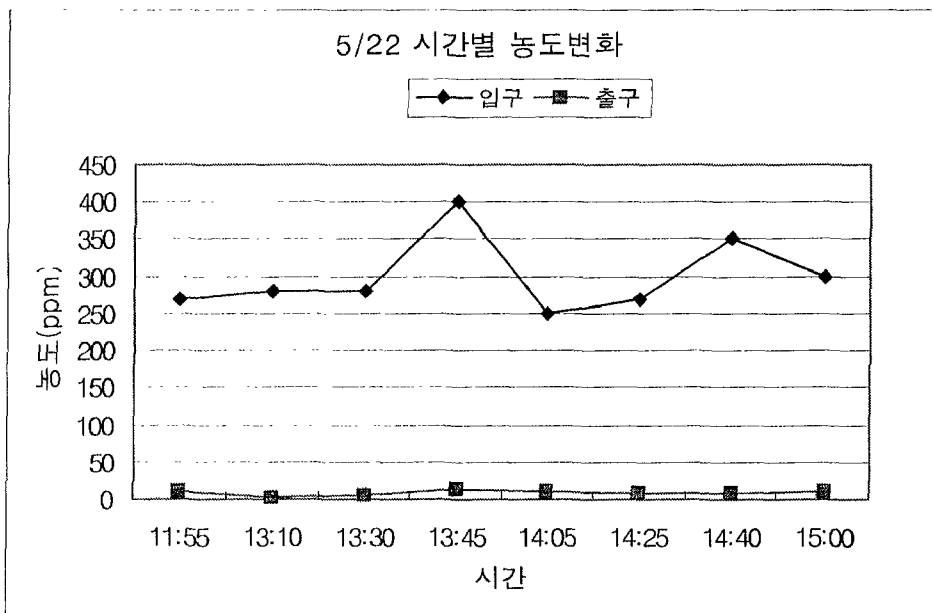


Fig. 3-4-6. 에서는 5 월 22 일 시간대별 배출농도변화를 나타내었다. 배출농도는 약 250ppm 에서 400ppm 으로 비교적 낮은 배출농도를 나타내었다.

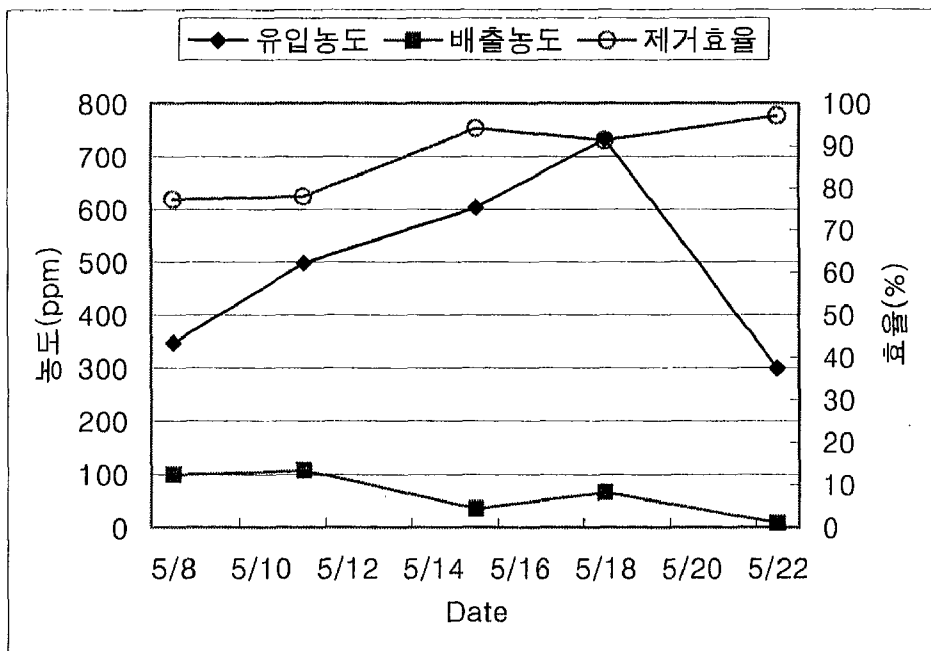
Fig. 3-4-6. 자동차보수용 도료공장의 휘발성유기물질 배출농도(5 월 22 일).



(나) 휘발성 유기화합물질 제거효율

자동차 보수용 도료공장의 휘발성 유기화합물질의 제거효율을 Fig. 3-4-7.에 나타내었다. 일일평균 농도 변화범위는 300ppm 에서 733ppm 이었으며 이 때의 제거효율의 평균치는 약 87.6% 정도로 나타났다. 초기 1 주일정도에서는 78%정도의 제거효율을 나타내었으며, 그 이후에는 91.3~97.09%의 매우 높은 효율을 나타내었다. 이는 환경부의 휘발성유기화합물질 처리설비의 설계 지침인 70%이상을 초과하는 결과를 나타내었다.

Fig. 3-4-7. 자동차보수용 도료공장의 휘발성유기화합물질 제거효율 .



또, 5 월 15 일자와 5 월 22 일자의 배출농도는 35.5ppm 과 8.75ppm 으로 매우 낮은 배출농도를 나타내었다. 이 또한 환경부의 휘발성유기화합물질 처리설비의 설계지침의 50ppm 이하를 만족시키는 결과를 나타내었다.

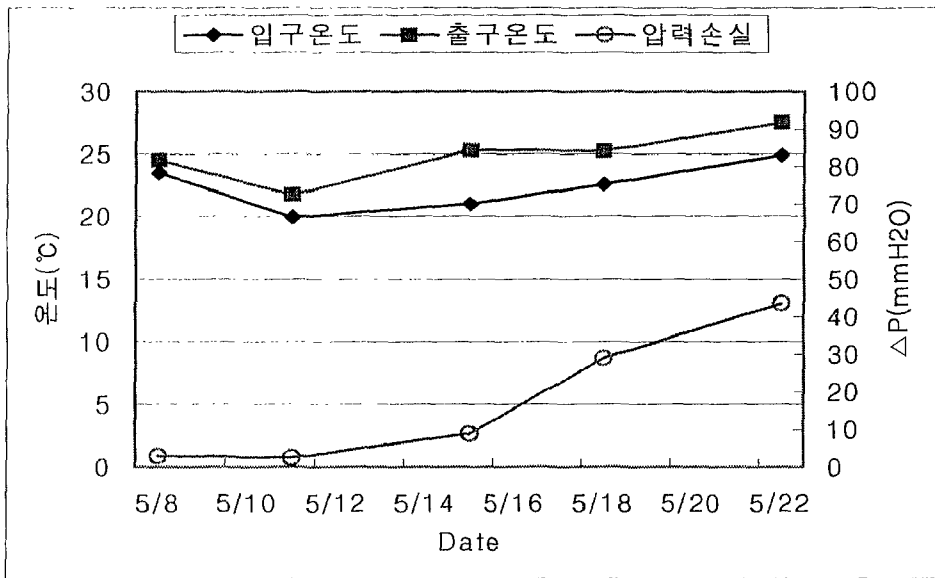
(다) 공정변수

- 온도와 압력손실

Fig. 3-4-8.에서는 입구온도, 출구온도 그리고 압력손실의 공정변수들의 변화를 나타내었다. 바이오필터의 출구온도는 입구온도보다 평균 약 2.5℃정도 상승하는 것으로 나타났다. 그리고 압력손실은 초기 3mmAq 에서 43.5mmAq 까지 증가한 것으로 나타났다. 이는 바이오필터로 들

어오는 유입가스의 먼지가 누적되어 필터의 공극을 막고, 필터메디아 표면에서 biomass 가 성장한 결과이다. 최종 5 월 22 일에 측정된 담체 표면의 미생물 수는 1.4×10^7 CFU/g 으로 나타났으며 이는 향후 실제공정에서 바이오필터의 정상적인 운전상태의 모니터링을 위한 index 로 사용할 예정이다.

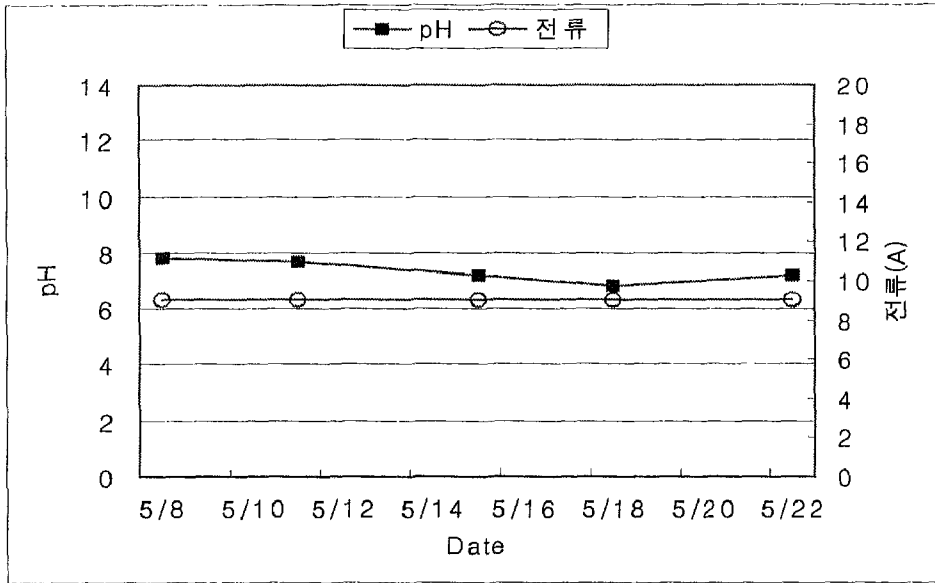
Fig. 3-4-8. 파일럿 테스트기간의 공정변수들의 변화.



- 침출수의 pH

Fig. 3-4-9.에서는 바이오필터 하부의 침출수의 pH 를 측정한 결과이다. 침출수의 pH 는 실험기간동안 6.8 에서 7.8 범위에서 유지되었으며, 미생물의 최적성장 범위 6 ~ 9 인 것을 감안하면 매우 적절한 pH 가 유지되었음을 알 수 있었다. 이는 다른 연구자들과 같이 휘발성유기화합물질의 생물학적 처리시 필터메디아나 침출수의 pH 가 크게 변동하지 않는다는 발표와 일치한 결과를 얻었다. 따라서 실제 상용설비에서도 pH 의 변동에 대한 문제는 크게 대두되지 않을 것으로 생각된다.

Fig. 3-4-9. 바이오필터 하부의 침출수의 pH



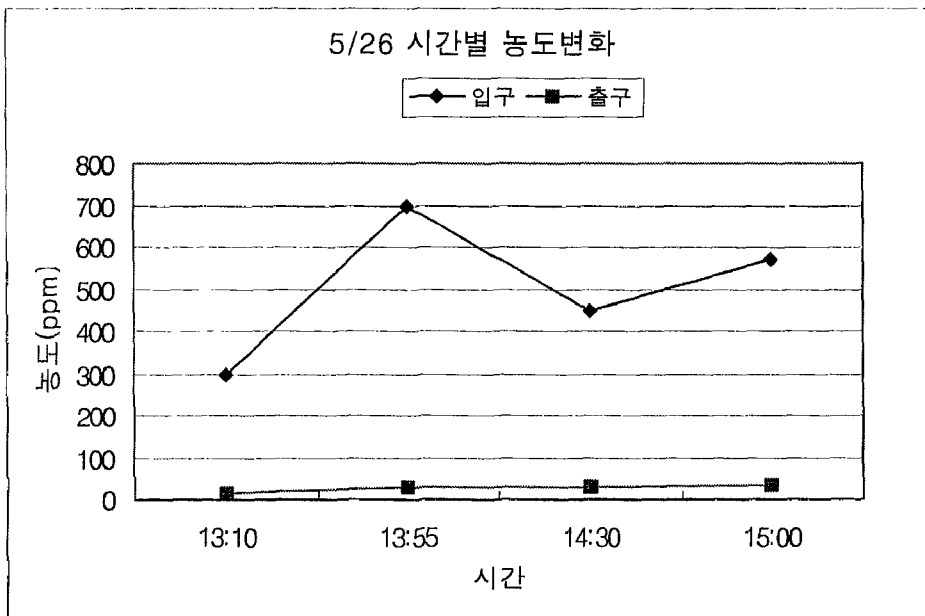
(2) 자동차 강판 도료 공장

(가) 자동차 강판 도료 공장 배출농도 및 제거효율

본 테스트 기간동안 자동차 강판 도료공장의 운전일 수는 7일이었다. 초기 5월 24일 설치 후 측정된 결과는 입구농도 250ppm 이었으며, 출구농도는 3ppm 이었다. 하지만 이는 초기결과로 큰 신뢰성을 갖지 못하는 결과이다. 즉, 초기에는 유입되는 휘발성유기화합물질이 물에 용해되면서 배출농도가 낮아 용해도가 포화가 되는 시점까지는 바이오필터의 정확한 성능을 확인할 수 없기 때문이다.

Fig. 3-4-10.에서는 5월 26일에 측정한 시간별 농도변화를 나타내었다.

Fig. 3-4-10. 시간별 농도변화.



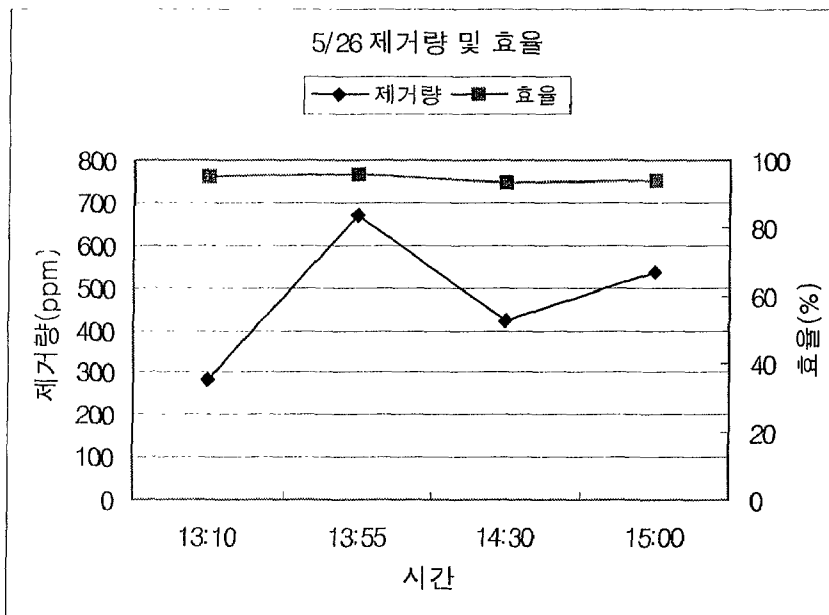
작업이 시작되는 오후 1 시이후부터 3 시까지 측정한 결과이다. 입구농도는 300ppm 에서 700ppm 의 범위에서 변동을 하였으며 이때 출구의 배출농도는 15ppm 에서 35ppm 으로 나타났다.

Fig. 3-4-11.에서는 시간대별 휘발성유기화합물질 제거량과 제거효율을 나타낸 그림이다. 바이오필터의 최대 제거량은 670ppm 이었으며 제거효율은 매우 높은 93~95%범위를 나타내었다.

Fig. 3-4-10.과 3-4-11.에서 나타낸 바와 같이 바이오필터 입구 농도의 변화가 300~700ppm 으로 크게 변화하여도 90%이상의 높은 제거효율을 나타내고 있어 이는 바이오필터가 입구농도의 변화에 대한 충격을 크게 받지 않는다는 것을 나타내고 있다.

자동차 강판 도료공장의 파일럿 실험은 장시간 운전하지 못해 많은 데이터를 얻지는 못하였으나 자동차 보수용 도료공장과 자동차 강판도료공장의 배출농도 및 성분이 매우 유사한 관계로 바이오필터를 자동차 강판 도료공장에 적용하는 것에는 큰 문제점이 없을 것으로 생각된다.

Fig. 3-4-11. 시간대별 휘발성유기화합물질 제거량과 제거효율.



2. 화학 가소제 인쇄 공정에서 배출되는 휘발성유기화합물 제거

가. 개요

(1) PILOT TEST 일정 :

2001. 2. 5 ~ 2001. 3. 7

(2) PILOT TEST 설치 장소 :

00 화학 가소제 인쇄공정 액상축매탑 인입 덕트

(3) 설비의 개요 :

본 휘발성유기화합물질 제거 설비는 인쇄공정 중 발생하는 MEK(METHYL-ETHYL-KETONE) 등의 VOCs(VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS) 성분을 미생물의 분해 작용을 통해 무해한 이산화탄소, 물로 처리하여 배출하는 시스템이다.

이 휘발성유기화합물질 제거 설비의 형식은 바이오필터 형식으로 송풍기 동력 이외의 특별한 에너지 소비가 거의 없어 매우 경제적이며 특별한 운전조작이 없기 때문에 운전인력이 거의 요구되지 않는 장점을 가지고 있다.

(4) 공정도

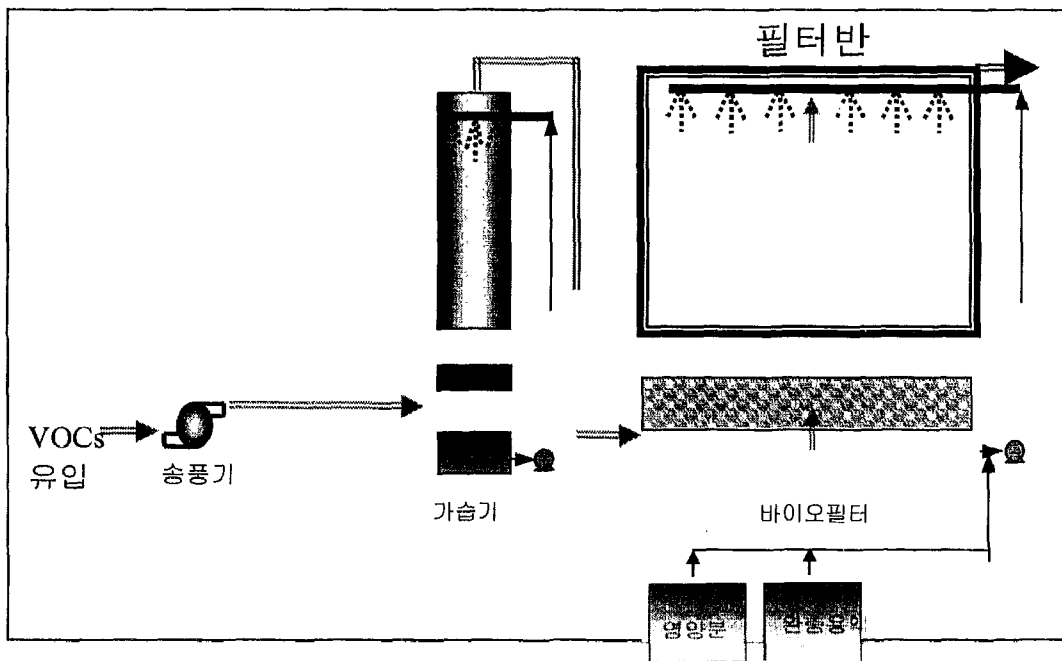


Fig. 3-4-12. 바이오필터 PILOT의 공정도.

(6) 진행사항

- 2001. 1.29 : 바이오필터 PILOT 운반
- 2001. 2.1 : 인쇄공정용 PILOT 통전
- 2001. 2.12 : 바이오필터 안정화 시작

- 2001. 2.19 : 운전 전체 데이터 수집 시작
- 2001. 2.26 : 바이오필터 장비 이동
- 2001. 3.6 : 바이오필터 PILOT TEST 종결

(7) 설비 설치 사진

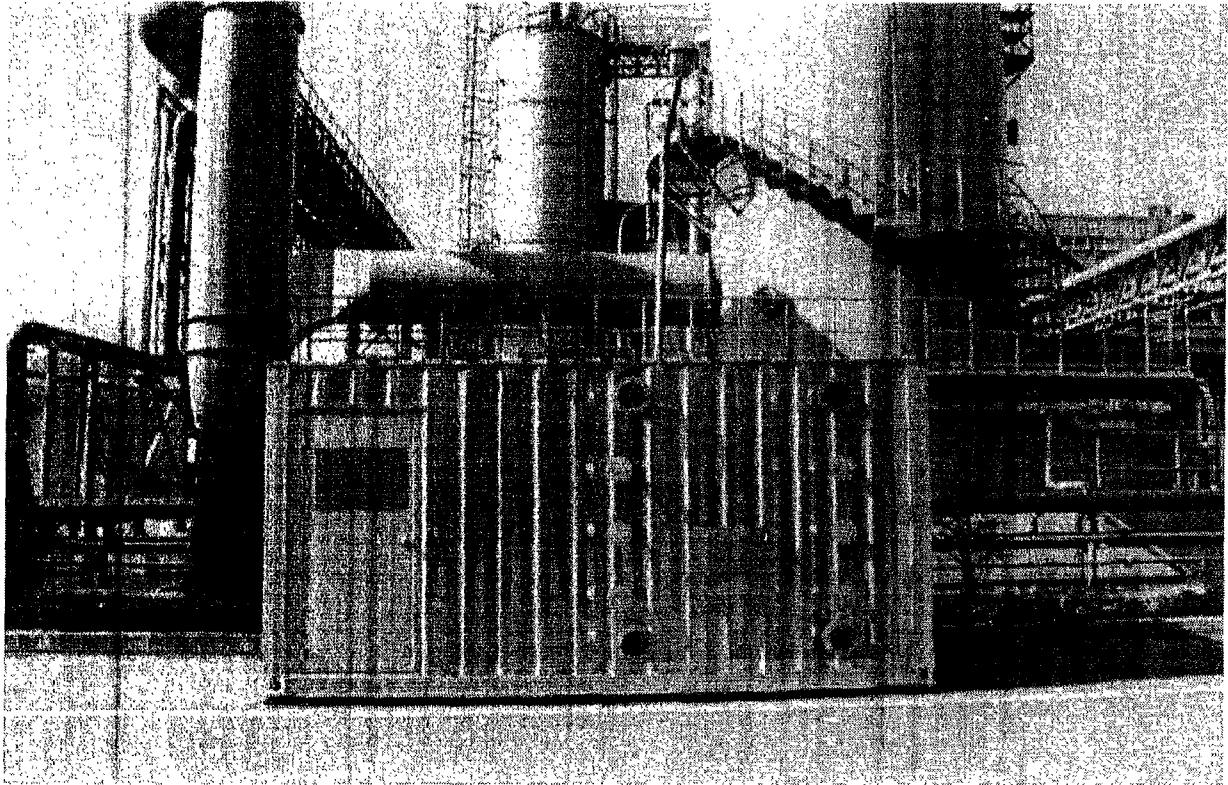


Fig. 3-4-13. 설비 설치 사진.

나. 현황

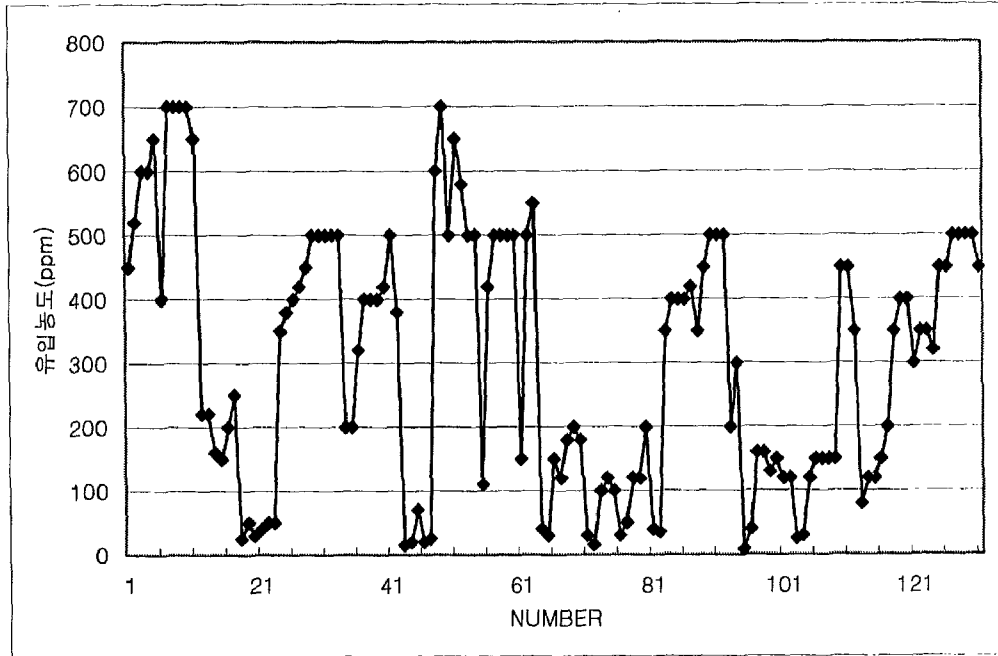
(1) 휘발성 유기화합물질 배출 현황

인쇄공정에서 2/19 부터 3/5 까지 운전하는 동안에 바이오필터로 유입되는 가스의 총탄화 수소 농도를 Fig. 3-4-14.에 나타내었다. Fig. 3-4-14.에서 보는 바와 같이 인쇄공정에서 배출되는 가스의 농도는 작업 공정에 따라 매우 편차가 심하다는 것을 알 수 있다. 배출되는 가스의 휘발성유기화합물질 평균농도는 303.64ppm 이었고, 유입농도의 표준편차는 202.6ppm, 최고 농도는 700ppm, 최저 유입농도는 8ppm 이었다. Table 3-4-5.에 인쇄공정에서 배출되는 가스의 농도 분석결과가 있다.

Table 3-4-5. 휘발성 유기화합물질의 유입농도 (단위: ppm)

평균(ppm)	표준편차(σ)	최대(ppm)	최소(ppm)
303.64	202.6	700	8

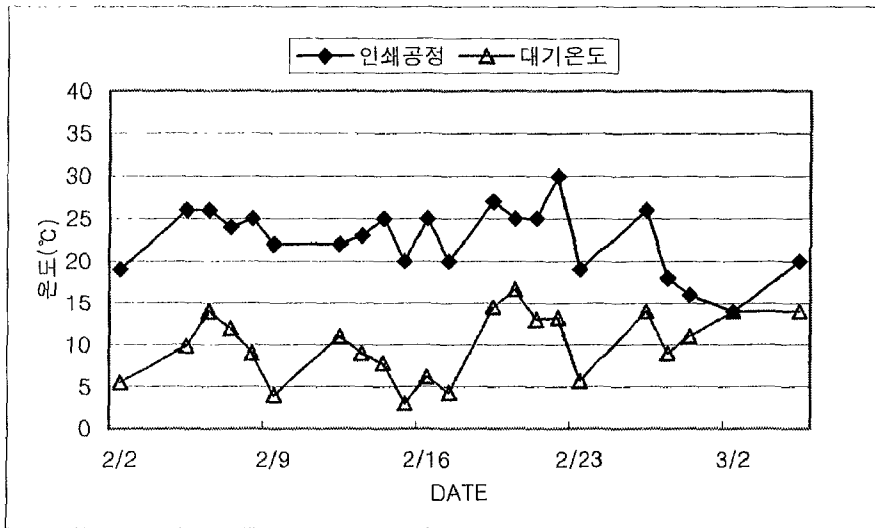
Fig. 3-4-14. 가소제 인쇄공정에서 배출되는 가스의 총탄화수소 농도 변화.



(2) 배출가스의 온도

Fig. 3-4-15.에 인쇄공정에서 배출되는 가스의 날짜별 온도 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 대기의 온도가 4°C에서 15°C를 유지하는 반면에 배출되는 가스의 온도는 15°C에서 30°C 사이를 유지하고 있어 바이오필터를 적용할 시 겨울철에도 높은 활성을 유지하며 운전이 가능할 것으로 판단된다.

Fig. 3-4-15. 인쇄공정에서 배출되는 가스의 온도와 대기온도.



(3) 작업 공정별 배출농도

Table 3-4-6.에 인쇄공정 작업별 배출되는 MEK 의 농도를 나타내었다. 사랑방, 옛마을, 아씨방, 진우드 1 호기 작업시 비교적 높은 농도로 배출 되고 있는 것으로 분석되었다. 그러나 좀더 많은 날짜에 대해 작업일지를 분석하여야 정확한 작업공정별 배출농도를 예측할 수 있을 것이다.

Table 3-4-6. 작업 공정별 배출농도.

색상명	날짜	농도 (ppm)	인쇄기
Type A	2/12	700	2 호
	2/15	400	1 호
	2/19	700	1 호
	2/23	500	2 호
	3/05	400	
	3/06	400	
Type B	2/02	600	2 호
	2/23	500	2 호
Type C	2/05	500	2 호
	2/27	500	1 호
Type D	2/07	600	1 호
	2/14	450	2 호
	2/17	400	2 호
	2/19	600	1 호
	2/22	400	2 호
	3/02	250	
Type E	2/28	650	1 호
Type F	2/19	150	1 호

Type G	2/20	200	1 호
Type H	2/21	500	2 호
Type I	2/20	30	1 호
Type J	2/26	180	1 호
Type K	2/27	120	1 호
Type L	2/28	150	
Type M	3/06	600	
Type N	3/06	300	

다. PILOT TEST 결과

(1) 휘발성유기화합물질 제거효율

PILOT TESTER 기가 안정화 되었다고 판단되는 2/19 부터 30 분 간격으로 측정을 시작하였다. 본 측정을 통하여 유입되는 가스의 농도 변동 사항을 점검하며, 바이오필터의 제거 성능(Elimination capacity)을 구하여 설계시 기초 자료로 사용하였다.

(가) 2월 19일 측정 결과

입구농도가 450ppm 에서 700ppm 까지 점차 상승함에 따라 배출되는 MEK 의 농도도 점차 증가하는 것을 알 수 있었다. 700ppm 에서 4 시간 정도 지속되었을 경우 배출되는 농도는 200ppm 정도로 측정되었으며, 제거되는 양은 약 500ppm 이었다. 15 시 30 분 이후 입구 농도가 700ppm 에서 220ppm 정도로 낮아졌어도 배출가스의 농도는 200ppm 정도로 배출되고 있다. 이것은 MEK 의 물에 대한 용해도가 너무 커서 700ppm 과 평형을 이루는 농도로 액상에 녹아 있기 때문이다. 따라서 바이오필터 담체의 바이오필름에 녹아 있는 MEK 를 미생물이 완전 분해하는데 어느 정도의 시간을 필요로 하기 때문에 700ppm 과 평형을 이루며 녹아 있었던 MEK 의 일부가 휘발되어 나가기 때문에 출구에서 높은 농도로 측정되는 것이다. 실제 설계시에는 이런 문제를 해결하기 위해 바이오필터의 전단에 바이오스크러버의 크기를 충분히 설계하여 고농도가 유입될 시에는 바이오스크러버의 저장조에서 충분히 보유하여 바이오필터로 유입되는 농도를 줄여주고, 저농도로 유입될 때에는 바이오스크러버의 저장조에 고농도로 녹아 있는 MEK 를 방출하여 바이오필터로 처리하면서 저장조에 녹아 있는 MEK 의 농도를 줄여 다시 안정화 시켜준다.

(나) 2월 20일 측정 결과

11:00 까지 250ppm 정도로 유입되다가 11:30 이후 작업공정이 바뀌어서 50ppm 이하로 유입되었다. 유입되는 가스가 50ppm 이하이어도 담체에 녹아 있는 MEK 는 250ppm 과 평형을

이루는 농도이므로 미생물이 계속해서 처리하게 된다. 그러므로 일부 가스가 휘발되어 약 10ppm 정도가 측정되는 것이다.

(다) 2월 21일 측정 결과

12시부터 14시 30분까지 350ppm에서 500ppm까지 증가하였다. 배출되는 MEK의 농도는 약 40ppm 정도로 일정하게 유지되고 있었다.

(라) 2월 22일 측정 결과

10:00부터 13:30까지 약 400ppm 정도로 유입되었는데, 배출되는 농도는 약 100ppm이었다. 이것은 당일 2호기에서 03:19부터 10:14까지 상당히 오랜 시간 실크로드 작업이 있었는데, 이때 배출되는 농도를 측정하지 못했기 때문에 데이터를 해석하는데 문제가 있을 것으로 사료된다. 아마도 장기간 고농도에 노출되었기 때문에 바이오필터 배출농도가 평소보다 약간 높게 측정되었을 것이다.

(마) 2월 23일 측정 결과

10:15부터 측정을 시작하였는데 당시의 입구 농도가 650ppm이었다. 배출되는 농도가 약 150ppm이었다. 당시에는 04:38부터 2호기에서 사랑방 작업을 하고 있었다. 그 이후 15:47까지 작업을 하였는데 평균적으로 유입되는 농도는 500ppm이었다. ,

(바) 2월 27일 측정 결과

11:15까지 200ppm 이하의 저농도로 유입되다가 이후 11:15부터 1호기에서 아씨방 작업을 하면서 500ppm까지 유입되었다. 그러나 배출되는 가스의 농도는 40ppm 이하로 유지되면서 매우 안정적으로 운전됨을 알 수 있었다.

(사) 2월 28일 측정 결과

2월 28일에는 하루 종일 160ppm 이하로 유입되었고, 배출농도도 20ppm 이하로 매우 안정적으로 가동되고 있었다.

(아) 3월 5일 측정 결과

측정시간 동안 사랑방 작업이 진행되었고 유입되는 농도는 300~500ppm이었다. 배출되는 농도는 50ppm 정도로 유지되다가 점차 증가하여 150ppm까지 상승하였다.

Fig. 3-4-16. 인쇄공정 배출가스 PILOT 측정결과(2/19).

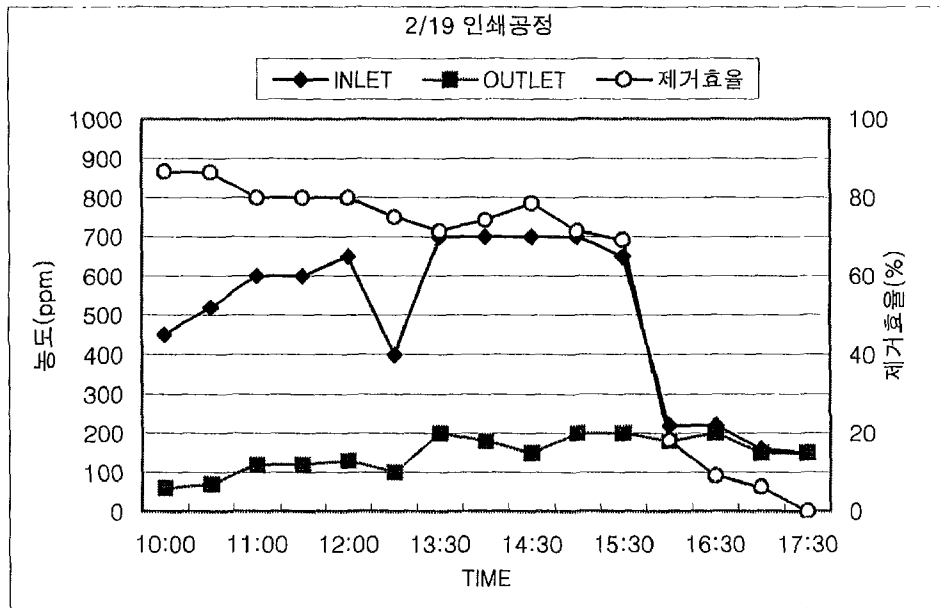


Fig. 3-4-17. 인쇄공정 배출가스 PILOT 측정결과(2/20).

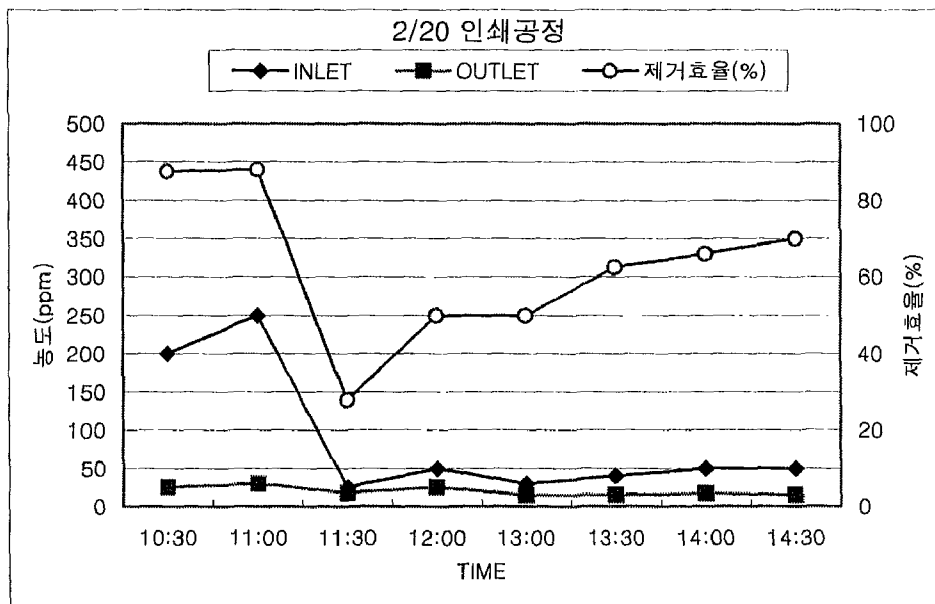


Fig. 3-4-18. 인쇄공정 배출가스 PILOT 측정결과(2/21).

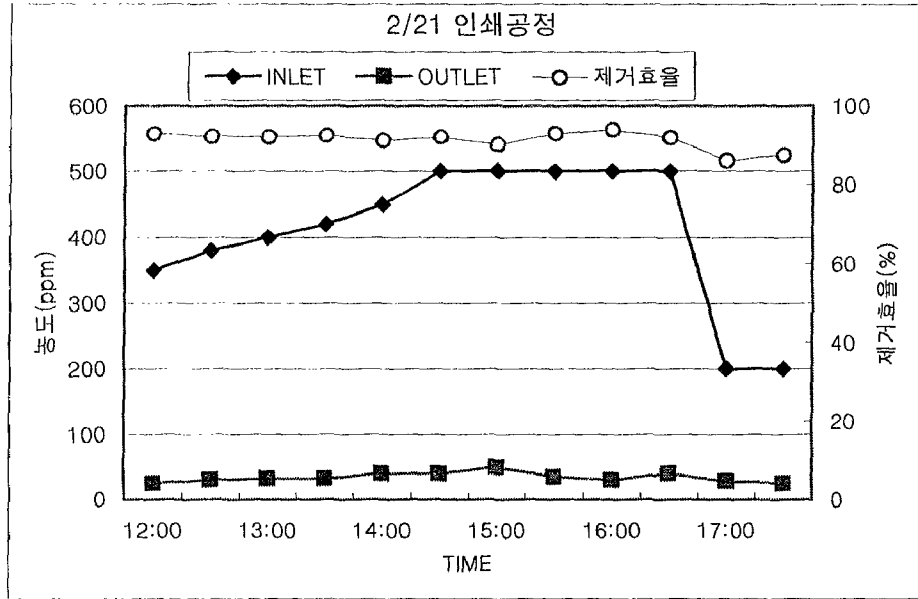


Fig. 3-4-19. 인쇄공정 배출가스 PILOT 측정결과(2/22).

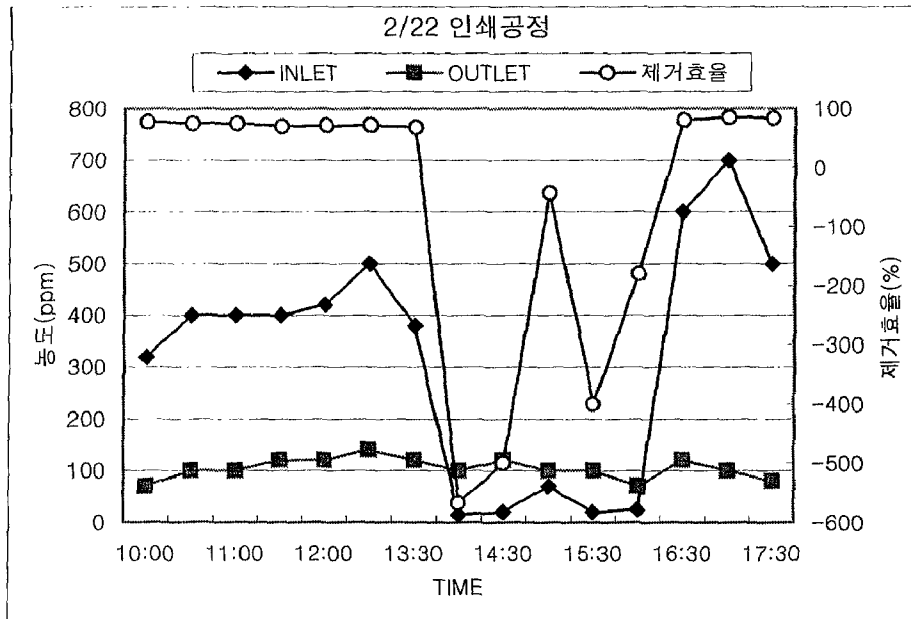


Fig. 3-4-20. 인쇄공정 배출가스 PILOT 측정결과(2/23).

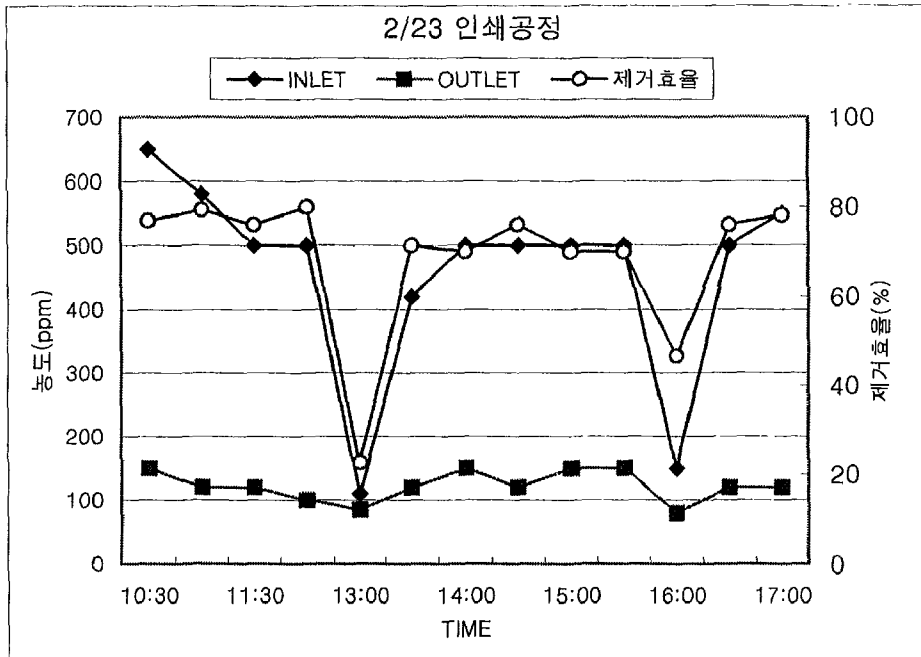


Fig. 3-4-21. 인쇄공정 배출가스 PILOT 측정결과(2/27).

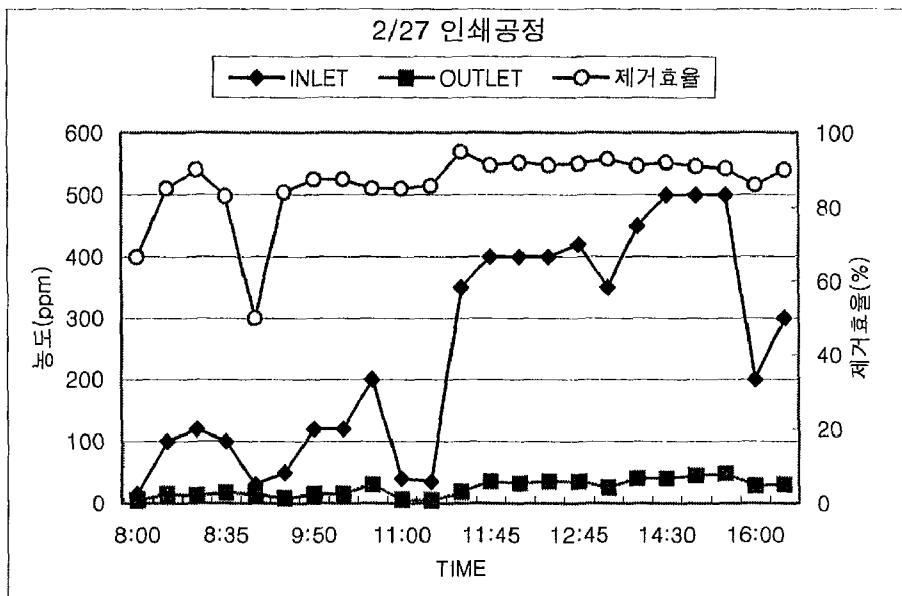


Fig. 3-4-22. 인쇄공정 배출가스 PILOT 측정결과(2/28).

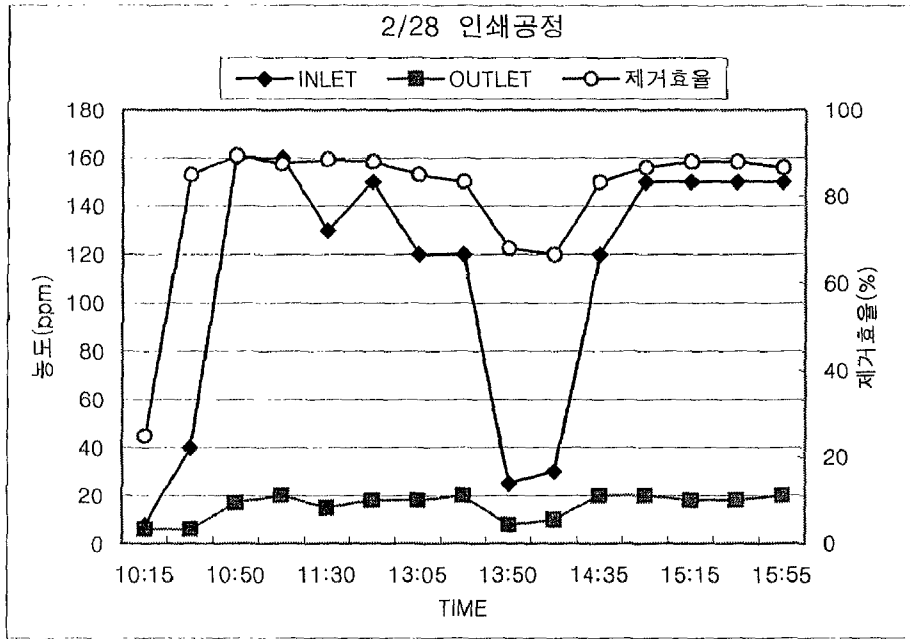
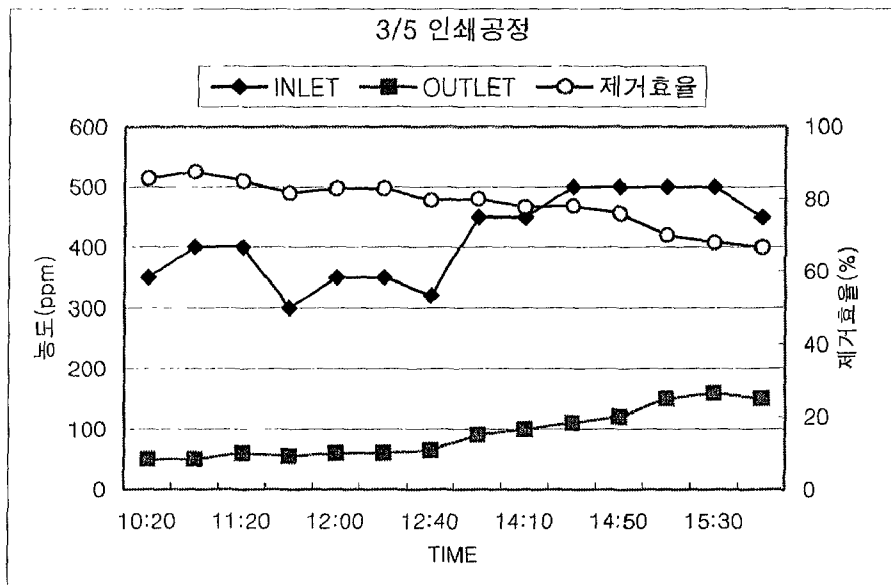


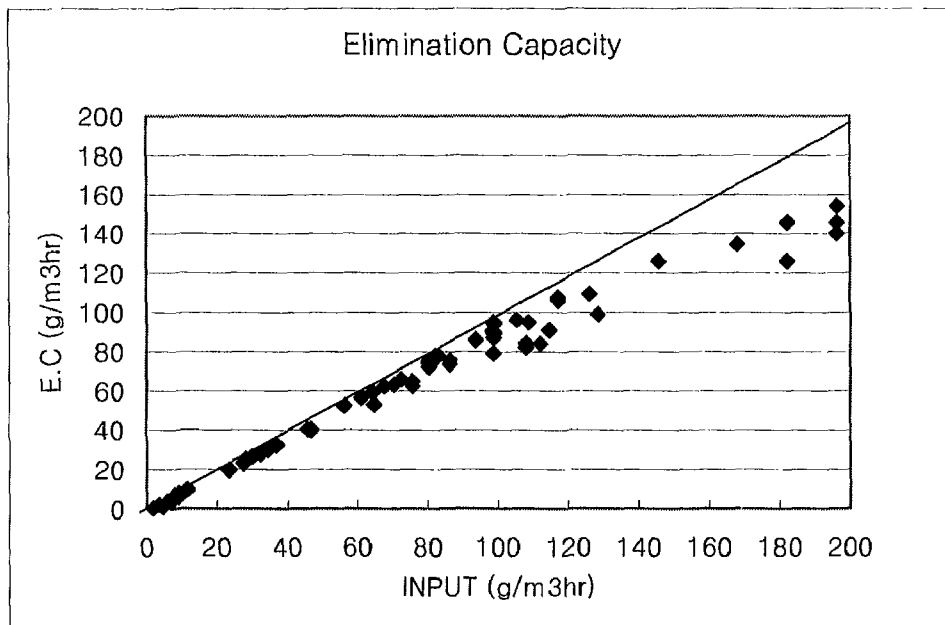
Fig. 3-4-23. 인쇄공정 배출가스 PILOT 측정결과(3/2).



(2) 제거능 (ELIMINATION CAPACITY)

가 에서 측정된 결과를 근거로 제거능을 계산하였다. 계산과정에서 고농도로 유입되다가 갑자기 저농도로 바뀌어 처리효율이 급격히 떨어지는 것과 저농도로 유입되다가 갑자기 고농도로 유입되어 미생물의 분해 보다는 단순 흡수에 의해 처리된 것처럼 보이는 데이터를 제외한 어느정도 안정화된 값으로 제거능을 계산한 결과가 Fig. 3-4-24.에 있다. 그림에서 보면 기울기가 1 인 직선이 처리효율 100% 점이고 직선과 점사이의 간격이 제거되지 않고 배출되는 농도이다. 즉 처리효율은 X 축에서 기울기 1 인 직선과 점까지 거리의 비율이 되는 것이다.

Fig. 3-4-24. 인쇄기 MEK 의 ELIMINATION CAPACITY

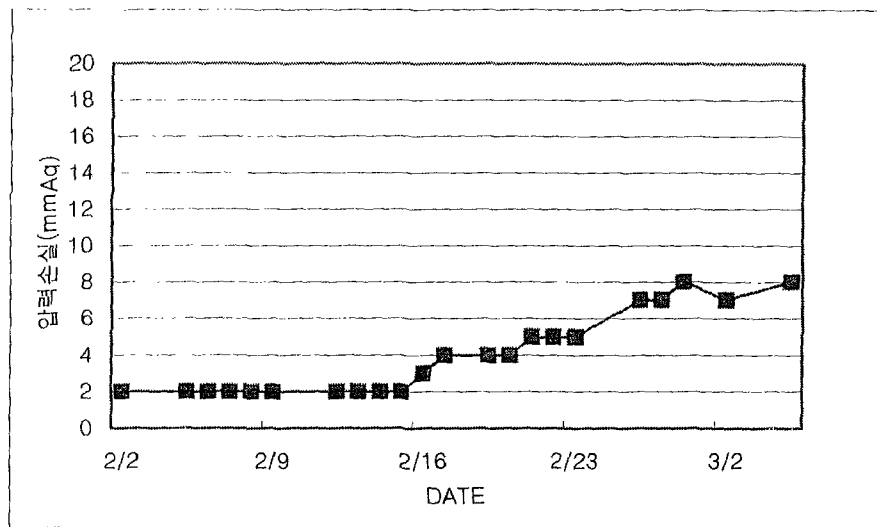


(3) 공정 분석결과

(가) 압력손실

바이오필터를 운전함에 있어 가장 중요한 인자 중의 하나가 압력손실이다. 바이오필터를 운전하는데 있어 실패하는 대부분의 원인이 과도한 압력손실의 증가이다. 그러나 당사의 담체는 다공성의 세라믹이므로 이러한 문제에 어느정도 대처가 가능하다. 바이오필터를 2/1 일부터 가동하여 2/15 일까지는 압력손실이 2mmAq 로 운전되었다. 이것은 아직까지는 미생물의 성장이 안정화 되지 않았다는 증거이다. 2/16 일부터 서서히 증가하였고 바이오필터의 처리효율도 향상되었다. 3/5 일까지 약 1 개월을 운전하였는데 압력손실은 8mmAq 정도로 아주 낮게 유지되고 있었다.

Fig. 3-4-25. 가동일자별 압력손실.

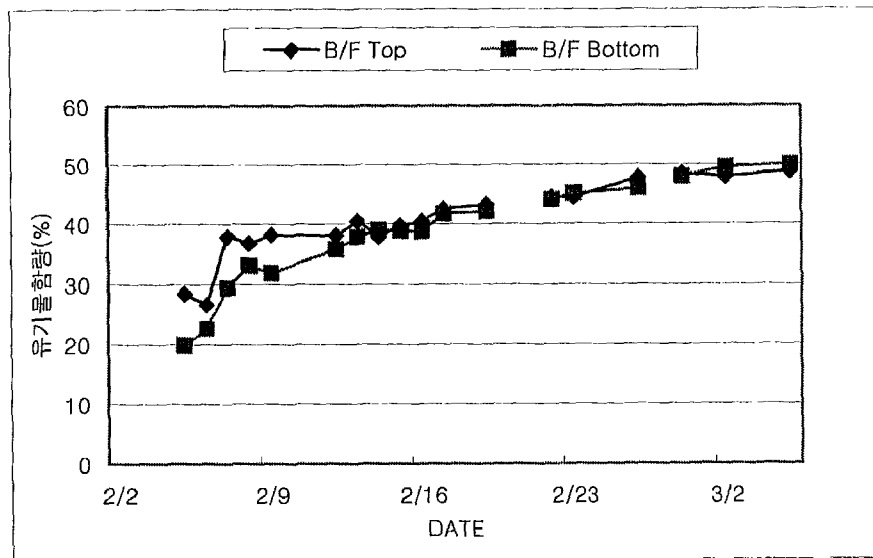


(나) 유기물 함량

바이오필터의 미생물 성장을 확인 하는 방법 중의 하나로 담체의 유기물 함량의 변화를 측정하는 방법이 있다. 인쇄공정에서 테스트한 바이오필터의 상단과 하단에서 담체를 채취하여 유기물 함량을 측정하였다. 유기물 함량은 초기에는 각각 20%와 30%이었는데 2/13 일이 지나면서 40%를 넘기 시작하였다. 따라서 이때부터 바이오필터의 미생물이 안정화되는 수준까지 성장하였다고 판단되었다.

3/5 일까지 테스트한 결과 유기물 함량이 50%까지 성장하였고 이후에는 안정화 되어 더 이상 증가하지 않을 것으로 예상된다.

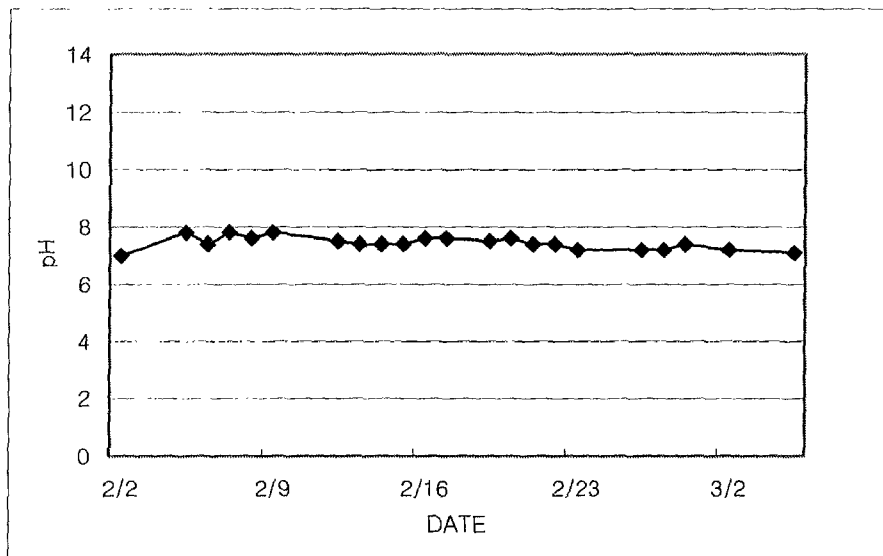
Fig. 3-4-26. 바이오필터 담체의 유기물 함량 분석.



(다) pH

바이오필터를 운전함에 있어 pH는 미생물의 활성과 가장 밀접한 관계를 가진다. 휘발성 유기화합물질을 분해하는 미생물의 경우에는 중성에서 가장 활성이 좋으며 pH가 4 이하로 내려가면 미생물의 활동도가 급격히 떨어져 분해 작용이 원활하지 못하게 된다. 그러나 당사의 바이오필터 테스트 결과에서는 항상 pH가 7~8 사이에서 안정적으로 운전되고 있었으며 최적의 미생물 활성을 발현할 수 있도록 운전되고 있었다.

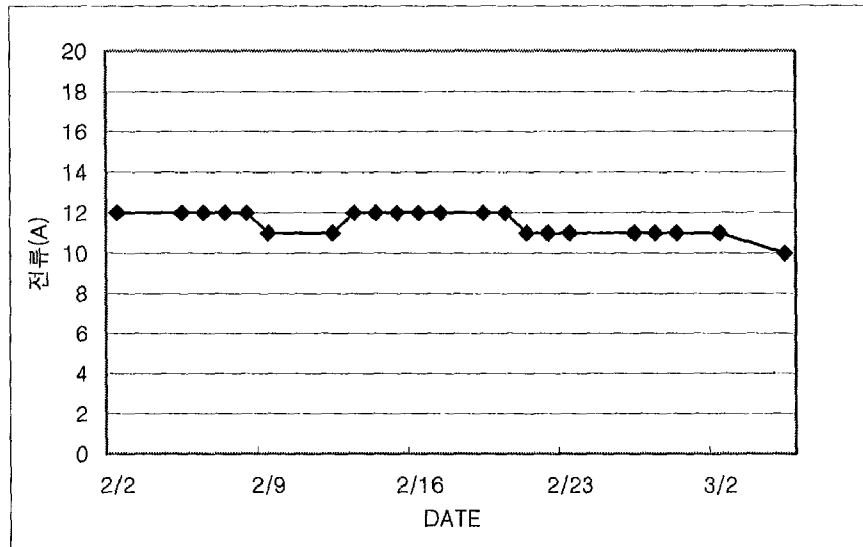
Fig. 3-4-27. 가동일자별 pH의 변화.



(라) 전류

바이오필터를 방지설비로 선택하는 이유 중에 가장 크게 작용하는 것이 운전비용이 저렴하다는 것이다. PILOT 결과에서 바이오필터에서 소요되는 전력은 11A 정동 이었고 이때 소요되는 전력은 4.1kw 정도이다. 겨울철이라 바이오필터 하부의 물이 동파되는 것을 방지하기 위해 1kw 용량의 히터를 가동시키고 있었으므로 실제로 필요로 하는 동력은 3kw 정도로 예상된다.

Fig. 3-4-28. 가동기간 중 전류 변화.



라. 결론

- (1) 바이오필터를 이용하여 인쇄공정에서 배출되는 MEK 의 제거능을 확인할 수 있었다. MEK 를 90% 이상 제거할 수 있는 제거능(Elimination capacity)는 100g/m3hr 이었다.
- (2) 인쇄공정에서 배출되는 MEK 의 평균농도는 304ppm 이었고, 표준편차는 203ppm 이며, 최고농도는 700ppm, 최저농도는 8ppm 으로 변동이 매우 심한 것을 알 수 있었다.
- (3) 유입되는 MEK 의 농도의 변동이 매우 심하므로 정상적인 바이오필터 전단에 유입되는 MEK 의 부하를 균등하게 조절할 수 있는 시설을 설치하여 바이오필터가 안정적으로 운전될 수 있는 방안이 검토 되어야 한다.
- (4) 1 개월간의 바이오필터 운전결과 압력손실이 10mmAq 이하로 정상이었다.
- (5) 바이오필터 운전 기간 중 pH 는 7~8 사이로 미생물의 활동에 최적의 상태를 유지하고 있었다.
- (6) 바이오필터 담체의 유기물 함량은 서서히 증가하여 50%정도에서 유지되었다.

제 4 장 연구 개발 목표 달성도 및 대외 기여도

1절 미생물배양기술 및 미디어 생산기술

달성도: 100 %

1. Pseudomonas 배양실험

- VOCs 제거를 위한 미생물로 *Pseudomonas putida* 배양 실험
- 탄소원으로 포도당을 사용하여 고밀도 세포 배양 실험 수행
- 미생물 대사 생산물인 유기산으로 인한 pH의 급격한 저하로 미생물 성장이 방해받음

2. 닫힌 계에서의 *Pseudomonas putida*의 톨루엔 분해실험

- Resting cell을 이용하면 톨루엔 분해를 개시하는 효소인 Toluene deoxygenase가 혐기적인 조건에서도 활성을 가지므로 닫힌 계를 선택하여 실험
- 닫힌 바이얼의 headspace에서의 톨루엔 농도와 균체 농도를 측정함으로써 톨루엔 분해능을 관찰
- 바이오필터 내 담체에 형성되는 바이오필름에서는 혐기적인 조건이 발생하므로 닫힌 계에서의 톨루엔 분해 데이터 유효
- 닫힌 계에서의 톨루엔 분해 실험을 Matlab으로 전산모사하여 닫힌 계에서의 타당한 물질 수지식을 수립하고 매개 변수에 관하여 고찰
- 액체 상태로 존재하는 톨루엔, 기상으로 존재하는 톨루엔과 미생물 균체 농도에 관한 물질 수지식을 구성하고, 초기에 주입한 톨루엔의 농도와 시간에 따른 매개변수 변화 고려

3. 바이오필터 미디어 대량 생산기술 확보

- 2m³/batch 반응기를 통한 유무기 복합담체 제조공정 확립
- 담체분쇄조건 선정
 - 최고 유효수율 = 77.2%
- 수율 향상을 위한 2차 분쇄기 개발 및 현장 실험
- 대용량(15m³) 분쇄실험시 담체를 재분쇄하여 효율을 향상시킬수 있는 2차분쇄 방법을 개발
- 개발담체 현장적용 연구
 - (주) 디피아이(구, 대한페인트) 자동차도료공장

처리용량 : 1,200m³/min



Figure 4. DPI biofilter.

- 개발담체 국산신기술 인정
 악취 및 VOCs처리를 위한 유무기복합담체제조기술
 인정번호 : 국산신기술 제 0863호

2절 Pilot test를 통한 공정변수 해석 및 최적제어방안 확보

달성도: 100 %

1. Pilot-scale 실험장치의 설치

- 시스템은 컴프레서, 톨루엔 발생장치, 반응기로 구성.
- 각 컬럼은 10.6cm직경에 그 높이가 40cm인 아크릴로 제작. 높이 160cm.
- peat와 calstone(부피비 5:3)혼합물, 합성담체(Synthesized media), barks, wood chips 이 충전.
- 충전층의 부피는 $9.525 \times 10^{-3} \text{m}^3$.
- 본 실험은 유량 5~10 l/min($0.3 \sim 0.6 \text{m}^3/\text{hr}$), 가스의 체류시간 1~2min 그리고 입구 톨루엔 농도범위 $0.4 \sim 1.2 \text{g}/\text{m}^3$ 에서 190일 이상 운전.

2. 제거율 (Removal efficiency)

- 운전초기 제거율이 80%에서 40%까지 감소하다가 운전시간 12일경에 80%로 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다.
- 100ppm ($0.41 \text{g}/\text{m}^3$)영역의 정상상태 제거율과 200ppm ($0.82 \text{g}/\text{m}^3$)영역의 정상상태 제거율이 거의 유사한 값을 유지함

3. 제거량(Elimination capacity)

- 모든 바이오필터에서 유입 톨루엔량이 증가할수록 제거량도 증가하는 것을 나타냈다. 이러

한 현상은, 공기흐름에 존재하는 톨루엔의 농도구배가 증가하면서, 더욱 많은 양의 톨루엔이 기상에서 생물막으로 전달되기 때문이다.

4. 수분함량 과 압력강하

- 수분함량이 감소하면서 제거율이 감소하고 수분을 공급함에 따라 제거율이 증가
- 압력강하는 바이오필터를 산업현장에 응용할 때 간과할 수 없는 변수로서, 낮은 압력 강하는 동력비를 감소시킴으로써 유지비를 줄일 수 있다. 바이오필터에서 발생하는 압력강하는 수분함량, biomass량, 그리고 compaction이 증가함에 따라 증가하게 된다.
- 본 시스템의 압력강하는 biotrickling filter의 압력강하(9.5cmH₂O/m)에 비하여 무시할 만큼 충분히 낮은 값이다. 수분함량이 높은 Trickle bed 바이오필터의 경우에 biomass가 증가함에 따라 압력강하가 크게 증가하기 때문에 압력강하가 높게 나타난다.

3절 저압손형 모듈러 시스템 개발

달성도: 90 %

1. 전산모사를 통한 저압손형 모듈러시스템의 설계기술 확립

- 공기분배기 설계 최적화를 통한 바이오필터 내부의 기체 흐름 최적화 및 압손 방지 방안 확립.
- 공기분배기의 구조를 장방향에서 사다리꼴로 설계할 경우 최적의 흐름을 만들 수 있음.

2. 저압손형 모듈러 시스템의 설치 및 운전기술 개발

- 기존의 악취 및 휘발성유기화합물을 생물학적으로 분해하는 장치는 담체층의 압력손실로 인해 단위면적당 가스처리속도가 약 100~300(m³/m²·hr)정도로 많은 면적의 설치장소가 필요함.
- 이러한 문제를 해결하기 위해 담체층을 다단층으로 구성하여 각 담체층과 담체층 사이에 가스입구와 가스출구를 엇갈리게 설치하고, 가스 흐름을 상방향과 하방향으로 나누어 흐르게 함으로써 유입되는 가스와 배출되는 가스가 혼합되지 않고 처리될 수 있도록 설계함.
- 단위면적당 가스처리속도를 1000(m³/m²·hr)이상으로도 가능하게 하였으며, 일반적인 생물학적처리장치의 압력손실의 1/16배이상으로 감소시켜 장치의 동력비를 1/16배이상 절감할 수 있음.

4절 시스템 Scale-up 기술 및 실증테스트

달성도: 85%

- Full-scale 바이오필터 설계에는 반응기 형태, 반응기 구조, 충전 담체, 공기 분배 장치, 배출가스 전처리, 수분 조절 장치, 자동 제어 및 분석 시스템 등이 고려되어야 한다.

- Enclosed 바이오필터가 좀더 복잡한 설계 구조를 가지고 있다. 실린더형과 사각 형태가 있고 온도, 습도 수분함량, 영양분, pH 등 운전 변수 제어가 용이하다. 유·무기 담체로 구성되고 상하부로부터 가스가 유입될 수 있고 기후에 영향을 받지 않는다. 설치 면적을 줄일 수 있다.

- 개발공정의 현장적용 연구

- (주) 디피아이(구, 대한페인트) 자동차도료공장

- (주) 삼화페인트 안산공장

- (주) 엘지화학 청주공장

- 적용처 : (주)디피아이 자동차도료공장 VOC 처리용 바이오필터

- 적용량 : 200m³

- 처리용량 : 1,200m³/min

5 절 추가연구의 필요성

- 3개년 계획이 2년으로 축소됨으로 연구개발의 범위가 축소 되었음

- 후속 연구의 방향은 다음으로 사료됨

실증연구의 처리량, 처리율, 수분함량 등 운전 변수의 획득 (1년이상의 자료)

설계된 저압손 biofilter의 건설과 pilot test

저압손 bifilter의 상업화

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

기존 biofilter 처리기술을 연구개발하고 있는 기업(인바이오넷, 엔바이온)과의 제휴를 통한 기술공유를 적극적으로 추진하여 국제경쟁력을 갖춘 처리기술을 개발하여 다음과 같이 활용 할 수 있다.

- 개발기술의 응용을 통한 다른 기술 개발 및 시장개척이 가능하다.

 : 바이오필터 미디어 제조 기술을 인공토양 제조기술에 응용하여 고부가 가치 인공토양의 개발이 가능하다.

- 개발기술의 적극적인 사업화를 추진하고 기존 기술과의 접목을 통한 개량기술 을 개발 한다.

 : DPI (대한페인트) 사에 상용 biofilter를 설치 가동 중이며 기타 여러 회사 에 서 biofilter pilot test를 수행하고 있다

- 개발기술을 토대로 환경시설업체와 컨소시움을 형성하여 사업화를 추진한다.

- 국내 산업별 발생 VOCs의 성장 파악으로 국내 실정에 맞는 VOCs 처리기술 개발로 VOCs에 의한 대기오염문제의 해결책을 확보하고 연간 2100억원 이상의 수입대체 효과가 기대된다.

 · 국내 VOCs 처리시장 : 1500억원 [2000년], 2100억원 [2002년]

- 미생물, 담체 및 시스템의 새로운 기술개발을 통한 독자적인 생물학적 처리기술 을 확보 함으로써 생물학적 처리기술의 해외의존도를 개선하고 Bioengineering에 대한 기반을 제고 할 수 있다.

제 6 장 참고문헌

1. Lim, K. H., Mathematical modelling of biofilter for waste air biotreatment, *Kor J Biotech Bioeng*, 14(5), 1999.
2. Hong, S.D. et al, Experimental study on the biofiltration of toluene gas, *ibid*,15(5), 2000.
3. S. W. Lee, J. M. Lee and D.J. Jahng, Degradation of BTEX and TCE by *P. putida* F1 and *B. cepacia* C4, *ibid*, 13(5), 561 1998
4. I.K. Yoon and C.H. Park, Degradation of VOC mixtures using a biofilter system, *ibid*, 15(5), 2000.
5. B.D. Ye, S.H. Park and E.Y. Lee, Effect of growth substrates on cometabolic biodegradation of TCE by *B. cepacia* G4, *ibid*, 15(5), 2000.
6. S.H. Park and E.Y. Kim, Biodegradation characteristics of phenol by *P. putida*, *Theories and Applications of Chem Engg*, 1(2), 507, 1995.
7. Lesen, G. and A. M. winter, Biofilter: an innovative air pollution control technology for VOC emissions, *J. Air Waste Magmt. Assn.* **41**, 1045-1054(1991).
8. Alvarez, Pedro J.J. and Timothy M. Vogel, Substrate Interactions of Benzene, Toluene, and *para*-Xylene during Microbial Degradation by Pure Cultures and Mixed Culture Aquifer Slurries, *Appl. Environ. Microbiol.* **57**(10), 2981-2985(1991).
9. Arvin, Erik, Bjorn K. Jensen and Anders Torp Gundersen, Substrate Intereaction during Aerobic Bioderadation of Benzene, *Appl. Environ. Microbiol.* **55**(12), 3221-3225 (1989).
10. Moon, J.H., C. W. Kim, J. S. Park, K. J. Oh and D. G. Kim, Degradation of BTX by Aerobic Microbial Consortium, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* **16**(1), 61-65(2001).
11. Mallakin, A and OP Ward, Degradation of BTEX Compounds in Liquid Media and in Peat Biofilters", *J. Ind. Microbiol.* **16**, 309-318(1996).
12. Susan Budavari, *The Merck Index*, 11th ed., p. 9459, Merck & Co., Inc. U. S. A. (1989).
13. Costura, Rebecca K. and Pedro J.J. Alvarez, Expression and Longevity of Toluene dioxygenase in *Pseudomonas putida* F1 induced at Different dissolved oxygen concentrations, *Wat. Res.* **34**(11), 3014-3018(2000).
14. Robertson, B. R. and D. K. Button, Toluen Induction and Uptake Kinetics and Their

- Inclusion in the Specific-Affinity Relationship for Describing Rates of Hydrocarbon Metabolism, *Appl. Environ. Microbiol.*, **53**(9), 2193-2205(1987).
15. Kolot, F. B., 'Process Biochemistry', Aug/Sep., p2(1981)
 16. Kolt, F. B., Developments in Industrial Microbiology, 21, p295(1980)
 17. Van Heacht, J. L., etal, Biotechnol. Bioeng., **37**, p217(1985)
 18. Kinloch, A. J., "Adhesion and Adhesives", prentice Hall, New York, NY(1986)
 19. Baker, J. H. can. J. Microbiol., **30**, p511(1984)
 20. Aomard, A., Rinavdo, M. and Terassin, C.: J. Appl. Polymer Sci., **38**, 1799(1989)
 21. Guogiang, D., Kaul, R. and Mattiasson, B.: Appl. Micribail. Biotechnol., **37**, 305(1992)
 22. Blais, P., Carlsson, D. J., Csullog, G.W. 문 Wiles, D.M.:J. of Colloid and Interface Science, **47**, 636(1974)
 23. D'Souza, S. F. and Melo, J. S.: Enzyme Micro. Technol., **13**, 508(1991)
 24. Sata, T. and Izuo, R.: J. Appl. Polymer Sci., **41**, 2349(1990)
 25. Brison, J. F., "Biofilms : methods for Exzymatic Release of Microorganisms", CRC Press, New York(1995)
 26. W, Wesley Eckenfelder, Jr., "Industrial Water Polution Control", p221-225(1992)
 27. George A. Sorial, Francis L. Smith, Makram T. Suidan, Pratin Biswas, Richard C. Brenner., "Performance of peat biofilter: impact of the empty bed residence time, temperature and toluene loading", Journal of Hazardous Materials., **53**, 19~33(1997)
 28. Marcia Morales, Serglo Revah, Richard Auria, "Start-up and the Effect of Gaseous Ammonia Additions on a Biofilter for the Elimination of Toluene Vapors", Biotechnol. Bioeng, **60**(4), 483-491(1998).
 29. George A.Sorial, Francis L.Smith, Markram T.Suidan, and Pratin Biswas, "Evaluation of Trickle Media for Toluene Removal", *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **45**, 801-810(1995).
 30. Francis L. Smith, George A. Sorial, Markram T. Suidan, Alexander W. Breen, and Pratem Biswas "Development of Two Biomass Control Stratrgies for Extended, Stable Operation of High Efficient Biofilters with High Toluene Loading", *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1744-1751(1996).
 31. 환경부 고시 제 1997-53호, 환경부(1997).
 32. Joseph S. Deviny, Marc A. Deshusses, Todd S. Webster, "Biofiltration for Air

- Pollution Control", LEWIS PUBLISHERS, New York(1999)
33. GT Kleinheinz and ST Bagley, "Biofiltration for the removal and detoxification of a complex mixture of volatile organic compounds", *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, **20**, 101-108(1998).
 34. Lars Elsgaard, "Ethylene Removal by a Biofilter with Immobilized Bacteria", *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**(11), 4168-4173(1998).
 35. Karim Kiared, Bruno Fundenberger, Ryszard Brazinski, Guy Viel, and Michele Heitz, "Biofiltration of Air Polluted with Toluene under Steady-State Conditions: Experimental Observations, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4719-4725(1997).
 36. L. Bibeau, K. Kiared, A. Leroux, R. Brzezinski, G. Viel and M. Heitz, "Biological Purification Air Containing Toluene Vapor in a Filter-bed Reactor", *THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*, **75**, 921-929(1997).
 37. Todd S. Webster, Joseph S.Devinny, Edward M.Torres, Shabbir S.Basrai, "Microbial Ecosystems in Compost and Granular Activated Carbon Biofilters", *Biotechnol Bioeng*, **53**, 296-303(1997).
 38. Lenoard P. Seed, Richard L.Corsi, "Biofiltration of BTEX-Contaminated Gas Streams:Laboratory Studies, Air & Waste Management Assoc. Presentation at the 87th Annual Meeting & Exhibition Cincinnati, Ohio, 1-14(1994).
 39. Dennis McNevin, John Barford, "Biofiltration as an odour abatement strategy", *Biochemical Engineering Journal*, **5**, 231-242(2000)
 40. Cristina Alonso, Makram T.Suidan, George A.Sorial, F.Lee Smith, Pratim Biswas, Paul J.Smith, Richard C.Brenner, "Gas Treatment in Trickle-Bed Biofilters:Biomass, How Much Is Enough?", *Biotechnol. Bioeng*, **54**(6), 583-594(1997).
 41. Altaf H. Wani, Richard M.R.Branion, Anthony K.Lau, "BIOFILTRATION:A PROMISING AND COST-EFFECTIVE CONTROL TECHNOLOGY FOR ODORS, VOCs AND AIR TOXICS, *J. ENVIRON, SCI. HEALTH. A32*(7), 2027-2055(1997).
 42. Maria Elena Acuna, Fermin Perez, Richard Auria, Sergio Revah, "Microbiological and kinetic Aspects of a Biofilter for the Removal of Toluene from Waste Gases", *Biotechnol. Bioeng*, **63**(2), 176-184(1998).
 43. Anne R.Pedersen, Soren Meller, Soren Molin, Erik Arvin, "Activity of Toluene-Degrading *Pseudomonas putida* in the Early Growth Phase of a Biofilm for Waste Gas Treatment", *Biotechnol. Bioeng*, **54**(2), 131-141(1997).

44. William M. Moe, Robert L. Irvine, "Polyurethane Foam Medium for Biofiltration, I: Characterization, II: Operation and Performance, JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING, SEPTEMBER, 815-832(2000).
45. Ergas, S. J., Schroeder, E. D., and Chang, D. P., "biodegradation technology for volatile organic compound removal from airstreams: Phase I: Performance verification." Prepared for Research Division, California Air Resources Board, Final Report under Contract No. AO, 32-137(1992).
46. Ying-Chien Chung, Chihpin Husang, Ching-Ping Tseng and Jill Rusing Pan, "Biotreatment of H₂S-containing waste gases by co-immobilized cells biofilter.", *Chemosphere*, **41**, 329-336(2000).
47. Yongkun Liang, Xie Quan, Jingwen Chen, Jong Shik Chung, Joon Y. Sung, Shuo Chen, Daming Xue and Yazhi Zhao, "Long-term results of ammonia removal and transformation by biofiltration." *Journal of Hazardous Materials*, B80, 259-269(2000).
48. Kazuhiro Shinabe, Satoshi Oketani, Takashi Ochi and Masatoshi Matsumura, "Characteristics of Hydrogen Sulfide Removal by *Thioacillus thiooxidans* KS1 Isolated from a Carrier-Packed Biological Deodorization System." *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 80(6), 592-598(1995).
49. Sung Ho Yeom and Young Je Yoo, "Removal of benzene in a hybrid bioreactor.", *Process Biochemistry*, **34**, 281-288(1999).
50. Riyad J. Abumaizar, Walter Kocher and Edward H. Smith, "Biofiltration of BTEX contaminated air streams using compost-activated carbon filter media", *Journal of Hazardous Materials*, **60**, 111-126(1998).
51. Hasnaa Jorio, Louise Bibeau, Guy Viel and Michele Heitz, "Effects of gas flow rate and inlet concentration on xylene vapors biofiltration performance.", *Chemical Engineering Journal*, **76**, 209-211(2000).
52. M. Zilli, B. Fabiano, A. Ferraiolo, and A. Converti, "Macro-Kinetic Investigation on Phenol Uptake from Air by Biofiltration: Influence of Superficial Gas Flow Rate and Inlet Pollutant Concentration" *Biotechnol. Bioeng.*, **49**, 391-398(1996)
53. Marc A. Deshusses, Geoffrey Harmer, and Irving J. Dunn, "Behavior of Biofilters for Waste Air Biotreatment.", *Environ. Sci. Technol.* **29**(4), 1059-1068(1995)
54. Madjid Mohseni and D. Grant Allen, "Biofiltration of mixtures of hydrophilic and hydrophobic volatile organic compounds.", *Chemical Engineering Science*, 55,

1545-1558(2000).

55. Md. Amanullah, S. Farooq, and Shekar Viswanathan., 1999, Modeling and Simulation of a Biofilter. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 2765-2774
56. Leson, G. and Winer, A. M.(1991), biofiltration; an Innovative Air pollution Control technology for VOC Emissions, *J. Air. Waste Manage. Assoc.* **41**(8), 1045~1053
57. Ottengraf, S. P., Meesters, J. J. P., van den Oever, A. H. C. and Rozema, H. P. (1986) Biological elimination of Volatile xenobiotic compounds in biofilters, *Bioprocess Eng.* 161-69.
58. Auria, R., Aycaguer, A. C. and Devigny, J.(1998), Influence of water content on the degradation capacity of ethanol in biofiltration, *J. Air Waste Manag. Assoc.* **48**, 65-70.
59. Fluent Incorporated, *Fluent User's Guide*, Volume 1, 6-103