폴리우레탄 폼 담체를 이용한 바이오필터에서 기상의 톨루엔 제거

명 성 운, 남 윤 수, 이 용 우, 최 호 석
충남대학교 화학공학과

Removal of Vapor-Phase Toluene in Biofilter Using Open-Cell Polyurethane Foam Media

Sung-Woon Myung, Youn-Su Nam, Yong-U Lee, Ho-Suk Choi
Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University

서론

경제 성장과 더불어 산업 발달은 각종 화학물질의 공급과 수요를 증대시키고 있다. 그 중 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds)의 사용이 급격히 증가하여 스모그, 오존층 파괴, 지구 온난화의 주범으로 유해성이 인식되고 사회문제로 대두되고 있다. 이에 VOC의 대기 중 배출을 줄이고 억제하기 위하여 규제가 더욱 강화하고 이를 따르기 위한 산업시설. 특히 소규모 산업체의 부담 비용이 증대되어 중대한 관심거리가 되고 있다(1, 2). 우리 나라는 배출억제기술 개발이 미흡하여 VOC배출사업장에 설치하고 있는 대부분의 시설은 선진국의 기술을 도입·사용하고 있는 실정이다. 또한 저 효율 VOC 배출·억제시설 설치 및 부적절 운영과 대다수의 배출업소가 효율성이 낮은 배출·억제시설을 설치하고 사후관리도 부실하다(환경부 대기관리과). 생물여과공법은 운전이 쉽고 경제적이기 때문에 낮은 농도의 VOC를 함유하면서 큰 부피로 방출하는 배출원에 매우 적합하여 적용성이 크다. 특히, 오염물이 낮은 온도에서 무해한 최종산물로 전환됨으로써 환경친화적이라는 장점도 가지고 있다(3). 그래서 지난 20년간 폐가스를 생물학적으로 정화하기 위한 대체기술이 되고있다. 주요한 장점은 공정이 낮은 온도에서(15℃ ~ 30℃)에서 수행되고, 낮은 농도(<5 g/m^3)의 유기 화합물을 2차 오염물질을 발생시키지 않고 제거할 수 있는 것이다(4).

고정층막 바이오필터는 배기 가스로부터 오염물질을 제거하는데 있어 기체와 액체 사이의 물질 전달을 위한 넓은 표면적을 제공할 수 있어 다른 바이오스크러버나 바이오트리클필터 같은 생물학적 공정보다 불용성 화합물을 처리하는데 더욱 효과적이다(5,6). 바이오필터는 오염물질을 없애기 위해 흡수(absorption), 흡착(adsorption), 미생물분해(microbial degradation) 공정을 수반한다. 생물학적인 활성을 갖는 필터 층(layer)으로 오염된 공기가 흐르게 됨으로써 충진층에 흡수·흡착된다. 특히 미생물분해는 유기물을 이산화탄소와 물로 산화시킨다. 오염물질은 기체 상에서 퇴비, 이탄재 그리고 유·무기 담체와 같은 고체 입자 표면이나 표면에 고정화되어있는 생물막으로 전달되고 확산되어 생물막내의 미생물에 의하여 생물학적으로 산화된다. 담체는 주로 compost, peat 등의 유기 담체와 polystyrene bead, polyurthane foam 등 무기 담체가 사용된다. 미생물이 고정화하여 서식할 수 있는 서식처로 그리고 성장에 필요한 영양요소와 유입 가스가 미생물과 최대로 접촉할 수 있도록 넓은 표면적을 제공한다(7).

Shareefdeen(1993)은 polyurethane foam plugs와 그리고 shredded polyurethane foam을 peat, perlite, vermiculite를 섞어 지지 담체로 사용했었다. Polyurethane foam plugs를 통한 head loss가 3.27m/h의 공기흐름 속도에서 4-5mmHgm^{-1}(5.4-6.8 cm H_2Om^{-1})였고, 작은 기공을 가졌고, 완전히 reticulated(open-celled)이 아니어서 biofilm 형성에 적당하지 않다라고 하였다. Loy와 Flauger(1997)은 polyurethane foam cubes를 Zander Biotrickling Technology라는 바이오필터 공정으로 산업 폐가스를 처리하는데 지지 담체 사용을 보고했다. 이 공정에서 2×2×2cm의 polyurethane foam block을 담체로 사용했는데 표면적이 대략 600m^2/m^3이고 밀도는 20kg/m^3(1999)이었다. Severin(1995)는 rigid closed-cell polyurethane foam을 담체로 사용했다. 이 특허로 지정된 biofilter 담체는 polyurethane foam cylinder를 둘러싸고 있는 rigid plastic support로 구성된다. 공기는 그것을 통과하는 것보다는 담체의 주위를 지나 흐른다. 담체는 biomass를 조절하기 위하여 backwash 동안 유동화될 수 있다. Biofilter에 Flexible polyurethane foam의 이용을 조사하는 최초 실험은 Moe(1997)에 의해서였다(8).

본 연구에서는 바이오필터에서 기상의 톨루엔 농도와 유량에 따른 제거 특성을 알아보고 서로 다른 공극률에 따른 망상형 폴리우레탄 폼의 담체로써의 성능을 파악하고자 하였다.

본론

실험에 사용한 미생물은 한국미생물협회로부터 분양받은 *Pseudomonas. Putida*(KCCM 11348, ATCC 12633)을 이용하였다. *Pseudomonas. putida* 는 단세포, 극성 편모, 호기성, 그램-음성이고 25 ~ 30 ℃에서 잘 자라고 41 ℃이상에서 생장이 저해된다. 세포의 크기는 직경이 0.7 ~ 1.1 ㎛이고 길이가 2.0 ~ 4.0 ㎛이다(9). 미생물은 4℃ agar plate 에서 보관하였으며, 증류수 1리터 당

glucose 1.1g, NH_4Cl 0.1g, $MgSO_4{\cdot}7H_2O$ 0.05g, $FeSO_4{\cdot}7H_2O$ 0.005g, $MnSO_4{\cdot}H_2O$ 0.005g, $CaCl_2$ 0.00375g, Yeast extract 1g, 0.1M phosphate buffer solution 18ml를 혼합한 배양액으로 진탕 배양하였다. 배지는 121℃에서 15분간 고압 멸균하였다. 담체로 쓰이는 폴리우레탄 폼은 유렉셀테크놀로지(주)에서 제공받았다. 톨루엔(99.5%, ORIENTAL CHEMICAL INDUNTRIES)을 단일 공기 오염원으로 시약급을 그대로 사용했다. 실험에 사용된 톨루엔의 농도는 portable Gas-TEC(Flame Ionization Monitor Type 47674. Telegan Gas Monitoring Ltd., West Sussex, England) 검출기를 사용하여 측정하였다. 손실 수두는 n-pentane이 채워진 마노미터를 이용하여 측정하였다. 바이오매스 량은 수분을 건조하여 알아보았다. 바이오필터는 11cm직경에 그 높이가 40cm인 아크릴 컬럼 세 개를 결합하였다. 전체 바이오필터의 높이는 160cm이며, sampling port가 설치되어있다. 각 컬럼의 내부에는 공극 크기(15, 45, 60 pore per inch)가 다른 망상형 폴리우레탄 폼이 채워져있으며, 직경 11 cm , 높이 1cm 인 원통형이다. 바이오필터에 충진 되어 있는 전체 충진층의 높이는 90cm이며 그 부피는 $8.55\times10^{-3}m^3$이다.

미생물을 이용하여 대기 환경 오염 물질의 원천 제거를 위한 실험을 실시함과 동시에 폴리우레탄 폼(이하 담체)의 담체로써의 성능을 파악하였다. 최근 연구로는 장시간 운전에 따른 바이오필터의 문제점인 첫째, 오랜 기간 운전과 과부하(overloaded)로 미생물이 많이 자라서 막히는(clogging)현상이 발생하고 둘째, 부적절한 수분 함량 조절로 인하여 제거 속도가 감소되게 되고 셋째, 부적당한 pH 조절과 영양분 첨가 방법으로 제거 성능이 감소되는 것을 줄이는 것이다. 이는 기존에 유기 담체로 충진된 바이오필터에서 발생하는 문제점으로 이를 극복하기 위해서는 담체의 역할이 바이오필터 성능에 중요하다. 담체들은 VOC들의 흡착제 역할을 하면서 동시에 미생물막이 형성되는 서식처의 역할을 하기 때문에 바이오필터의 장기운전이나 제거 효율에 중요한 역할을 한다. 이외에도 밀도, 기체 투과성 및 압력손실, 유기물 함량, 함수능, 토착 미생물의 양, pH, 가격 등이 고려되어져야 한다.

Fig. 1에 시간에 따른 입출구 농도 변화를 도시하였다. 각각의 다른 공극률이 다른 폼을 채워 이에 따른 제거 성능을 비교할 수 있다. 각 sets 의 실험에서 초기 조건을 과도한 기질로 인한 미생물에 shock를 막기 위해 낮은 공기 유량(0.12 m^3/hr)과 낮은 톨루엔 농도(0.27-0.3g/m^3)를 주입하였다. 일정 농도 하에서 공기 유량을 변화시켜 Load를 증가시켰고, 농도를 단계적으로 주입하여 계속적으로 toxicity를 증가시켰다. 이 때 각각의 공기 유량은 0.12, 0.36, 0.6m^3/hr이고 톨루엔 농도 범위는 0.27 ~ 5.5 g/m^3이다. 담체의 건조로 제거 성능에 미치는 영향을 줄이고 접종한 상태에서 미생물이 활성을 유지하고 있을 때 제거를 알아보기 위하여 2시간마다 유량을 변화시켰다. 입구 농도를 측정하면서 단계적으로 농도를 일정하게 유지시키기 위하여 유량계로 조절하는데 시간이 소비되었다. 미생물액은 10 ℓ를 제조하여 실험 전 30 분 동안 접종하여 담체 표면에 활성을 가진 미생물이 부착될 수 있도록 하였다. 그리고 새로운 배지에 의한 영향을 없애기 위해 재순환하여 사용하였다.

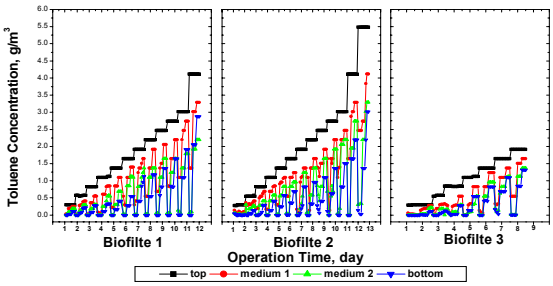

Figure 1. The experimental results of continuous tests of toluene removal from air stream(gm^{-3}).

각 농도별 step pules로 주입할 때는 모두 동일한 처음 조건을 잡기 위해 배지를 공급하고 공기를 흘려보내 반응기 내의 잔류 톨루엔 가스를 완전히 없앴다. 낮은 공기 유량에부터 초기 과다한 수분 내로의 흡수를 고려하여 6시간 이상 공정 시간을 제공하였다. 유량이 0.12 m^3/hr에서 6시간 후 매 set에서 농도를 높이기 전에 출구 농도는 점차 zero에 도달하였다. 이 zero 지점에서부터 유량을 높여 더 이상의 흡수 효과를 배제하였다. 초기 제거는 물리화학적 공정이 주로 이루어진다. 초기 배지 공급으로 과도한 수분이 있으면 물질 전달 저항이 발생하게 되어 제거가 잘 이루어지지 않고 24시간 후 최적 상태에 도달한다고 한다(10). PU 담체는 peat, compost같은 담체와 달리 보습력이 상당히 떨어지기 때문에 건조에 대한 영향을 많이 고려해야 한다. 제거실험은 공기 유량이 증가됨에 따라 출구에서 미쳐 미생물과 접촉하지 못해 검출되었고, 농도가 증가됨에 따라

미생물 활성 한계로 출구에서 검출되었다. 미생물 활성은 미생물 수, 수분, 영양분등과 연관이 있다. 세 반응기의 제거 성능 차이는 공극률에 따른 접촉 면적 차이와 미생물 함유량과 밀접한 관련이 있다. 수분과 pH의 작은 변화는 제한 요소가 되지 못하고 영양분이 제한 요인이 된다. 바이오필터 3는 8일만에 제거율이 30 % 아래로 떨어졌다.

Fig. 2는 바이오필터에서 입구 농도와 따른 제거율을 나타낸다. 제거율은 입구 농도와 출구 농도의 차이를 백분율로 나타내었다. 농도가 증가할수록 제거율을 낮아지는데 높은 유량에서 특히 낮아지는 것을 볼 수 있다. 건조는 공기와 처음 접촉되는 입구에서부터 시작하고 주로 제거가 이루어진다. 그래서 처음 접촉하는 면적이 넓을수록 많이 제거가 된다. 높은 농도는 미생물에게 toxic이기 때문에 제거율이 떨어질 수가 있다.

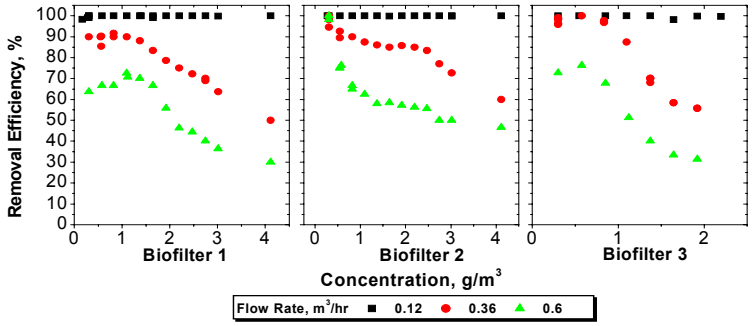

Figure 2. Conversion of toluene versus inlet concentration.

Fig. 3는 유량에 따른 제거율을 보여준다. 공기 유량은 반응기 부피와 연관되어 낮은 유량과 높은 유량, 그 사이의 유량으로 하였다. 유량은 체류시간과 밀접한 관련이 있다. 그리고 체류기간에 따른 물질전달 속도에 영향을 주기 때문에 제거가 달라진다. 체류시간이 크면 클수록 수착효율이 높아지므로 낮은 유량에서 높은 제거율을 얻을 수 있다. 유량의 증가가 load 증가에 중대한 역할을 하는데 유량이 적을 경우에는 입구 톨루엔 농도가 높아도 제거되는 양이 많다.

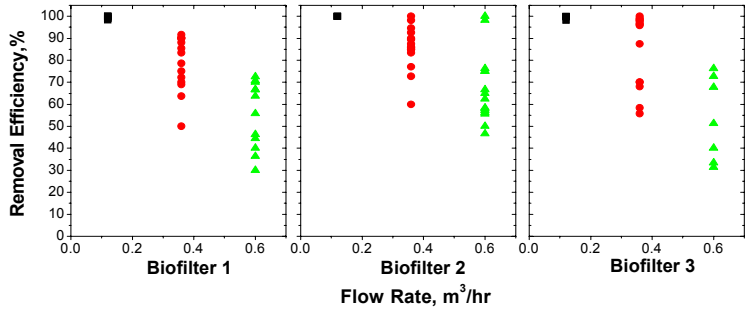

Figure 3. Toluene gas concentration profile as a function of flow rate.

담체 내에 미생물이 축적되고 생장을 하면서 반응기 내의 압력은 증가하게 된다. 공극의 clogging으로 channelling, short-circuiting를 야기시켰다. 공기 중의 산소의 전달도 이루어지지 않기 때문에 미생물이 죽거나 활성이 떨어진다. 활성이 떨어진 미생물을 주기적으로 제거해 주어야 한다.

Fig. 5는 각 반응기 별 제거량을 나타낸다. 제거량은 바이오필터를 설계하는데 중요한 변수이다. 제거량(Elimination Capacity, g/m^3hr)은 $EC=(C_{in}-C_{out})\times(\text{air flow})/V_{reactor}$로 정의된다. 다른 농도에서 organic load에 따른 제거량으로 나타낸 것이다. 이 값은 organic load가 증가하면서 같이 증가하는데 입구 농도의 증가와 공기 유량의 증가에 따른 체류시간의 감소와 관련이 있다.

그리고 시간에 따른 활성 저하, 즉 영양분의 부족이 원인이 될 수 있다. 점차 일차적으로 증가하다가 어느 지점에서 이차적으로 증가하고 일정해지는 것을 볼 수 있다. 이 critical point를 벗어나면 제거량은 최대 제거량에 도달하게 된다. 부하율이 작을 때에는 제거 속도와 부하량 간에는 일차적 관계가 이루어지고 오염물은 미생물에 의해 완전하게 분해된다는 것을 알 수 있다.

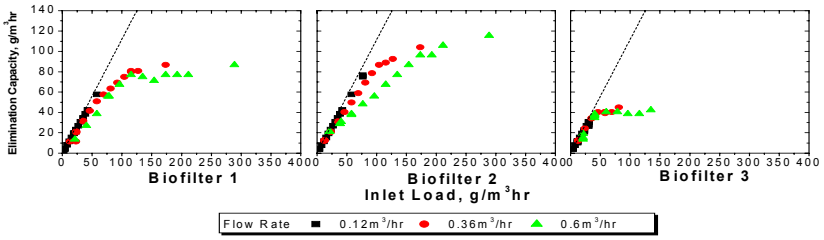

Figure 4. Toluene elimination capacity of the biofilter versus the organic load.

결론

실험에서는 기상의 톨루엔을 바이오필터에서 제거를 하는데 있어서 공기 유량과 톨루엔 농도에 따른 혼합효과를 알아보았다. 톨루엔의 제거능은 각 바이오필터에서 담체의 공극률과 밀접한 관련이 있었다. 즉, 초기 고정화에서 미생물이 부착되거나 포획되는 정도가 공극률에 따라 다르고, 손실 수두의 차이가 세 바이오필터의 제거율이나 제거량에서 나타나듯이 공극률의 감소와 고정화된 미생물의 량의 차이는 공기 중에 포함된 톨루엔을 제거하는데 영향을 끼친다.

참고문헌

1. Joseph S. Devinny, Marc A. Deshusses, LEWIS PUBLISHERS, New York(1999).
2. Marc A Deshusses, Environmental biotechnology, Current Opinion in Biotechnology, 8:335-339(1997).
3. Altaf H. Wani, Richard M, R., Branion, Anthony K. Lau, J. ENVIRON., SCI. HEALTH, A32(7), 2027-2055(1997).
4. L. BIBEAU, K. KIARED, A. LEROUX, R. BRZEZNSKI, G. VIEL and M. HEITZ, THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGNEERING, VOLUME 75, OCTOBER(1997).
5. Richard F. Michelsen, Biofiltration, 375-393(1995).
6. Cristina Alonso, Makram T. Suidan, George A. Sorial, F. Lee Smith, Pratim Biswas, Paul J. Smith, Richard C. Brenner., Biotechnology and bioengineering, vol.54, No.6 June 20(1997).
7. George A. Sorial, Francis L. Smith, Markram T. Suidan, Pratim Biswas, Richard C. Brenner, *Journal of Hazardous materials,* 53, 19-33(1997).
8. Moe, W. M. and Irvine, R. L. *J. of Environ. Eng.* september 815-832(2000).
9. Ying-Chien Chung, Chihpin Husang, Chemosphere, 41, 329-336(2000).
10. Xueqing Zhu, Cristina Alonso, Makram T. Suidan, Hongwen Cao, Byung J. Kim, and Byung R. Kim, *Wat. Sci. Tech.* Vol.38. No.3, pp.315-322(1998).