대한위생학회지. 제14권 제1호(1999)
Korean J. Sanitation. Vol. 14, No. 1, pp24~30(1999)

Bio필터를 이용한 Toluene 제거에서 미생물분해에 관한 연구

하상안 · 강신묵[1]
독일파더본 대학교 기계공학과 · 동의공업대학 환경공업과[1]

A Study on Microbial Degradation for Removal of Toluene Vapour by Biofilter

Sang-An Ha · Shin-Mook Kang[1]
Department of mechnical process Engineering, Paderborn University, Germanyy
Department of Environmental System Engineering Dongeui Institute of Technology

Abstract

A biological filter for treatment of toluene among volatile organic compounds was studied. The investigation was conducted using specially built stainless steel columns packed with granular activated carbon and mold for removal of toluene. The G.A.C and mold as filter material was also coated with Pseudomonas putida microorganisms.

The biofilter unit was operated in the condition of moisture content variation at gas loading rate of 12.5 l/min. Gaseous toluene taken from tedlar bag was analyzed by the use of G.C equipped with F.I.D detector.

The removal efficiency of gaseous toluene was 95% at average inlet concentration of 950 ppm during bio degradation operating condition. Effective removal efficiency was obtained with moisture content 27.5% at activated carbon and 32% at mold in this study. The effective operating condition were obtained with pH 6.8, temperature 28.42℃ for microbial degradation at gas loading rate of 12.5 l/min in packed material.

Key Word : Toluene, Biofilter, Gas Chromatography, Removal Efficiency, Moisture Content, Microbial Degradation

I. 서 론

유기용제의 다양한 사용과 자동차수의 증가에 따라 발생되는 유기화합물질들은 탄화수소의 산화과정이나 광화학적 반응에 의해서 성층권내 오존층 파괴의 주 요인으로 밝히졌다[1]. 이들 물질 규제의 국지적인 동향은 오존의 생성과 관련 있는 전구물질로써 뿐만 아니라 직접적으로 인체에 유해한 영향을 줄 수 있는 발암물질로써 더욱 관심을 끌게 되었다. 이들 추세에 따라 VOC를 효율적으로 통제하고, 제어하는 시스템의 연구가 절실히 요구되어지고 있는 추세이다[2].

특히 대도시에서는 자동차에 의한 VOC물질이 대기중에 검출되어지고 있으며, 그외 페인트산업

분야의 도장과정에서 시너나 솔벤트로부터 휘발되는 오염물질이 광화학스모그의 원인인 오존을 다량으로 생성되고 있다는 것이 최근 연구에서 밝혀졌다. 이에 따라서 대기환경규제지역을 현재의 서울, 인천, 경기도내의 15개시 이외에 부산과 대구를 1998년 12월부터 추가 지정해 대기오염을 집적히 관리하기로 결정하였다. 이에 따라서 정유 화학공장과 주유소, 세탁소, 도장시설 등의 규제대상 없는 지역도 VOC배출억제 방지시설을 설치해야 하며 해당 지방자치단체는 조례로 배출허용 기준을 설정하고 분기별로 대기 중 VOC농도를 측정해야한다. 이에 따라서 VOC를 제거하기 위해서 각 지방단체는 오염물질 삭감 목표를 정하고, 이를 위한 투자 등 실천계획을 수립해야 됨으로 이에 관한 최적의 방지기술 개발이 절실히 요구되어지고 있다. VOC물질의 저감은 규제를 통한 저감과 배출저감 기술의 개발에 의해 통제되어진다. VOC를 규제에 따라 통제하기 위해서는 저공해차, 증발연료 및 급유연료 증기의 규제관리가 요구되어진다. 배출저감 기술개발에 의한 통제는 이동오염원의 통제를 위한 기술개발은 촉매기술, 배기처리기술, 연료 분사기술, 증발장치 및 급유연료 증기장치, 천연 및 메탄올차량 개발, 전기 및 수소자동차개발과 청정연료 사용 등에 의해서 할 수 있다. VOC, 배출 방지기술로써는 소각, 열소각, 촉매소각, 불꽃열소법, 흡착, 흡수, 응축, 생물여상 등이 있다[1]. 본 연구는 Bio필터 공정에서 습한상태의 운전조건에서 미생물분해에 따른 VOC물질 중의 하나인 톨루엔 가스의 처리에 관계되는 특성과 영향인자를 규명하는 것이 주목적이다.

II. 실험재료 및 실험방법

1. 실험재료

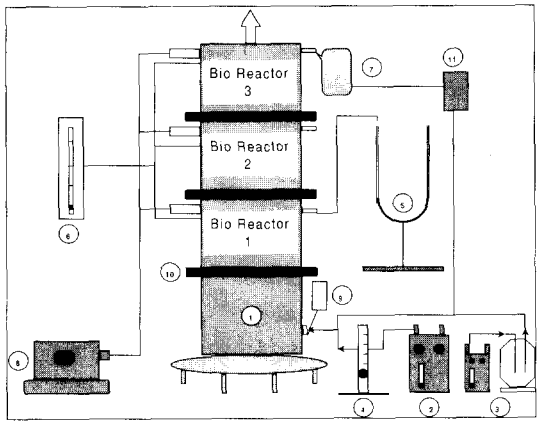
생물학적 여과재는 미생물의 균체밀도가 높고, 미생물이 작용할 수 있는 최적조건의 함수율과 가비운 필터저항, 좋은 흡수성, 적합한 가격 등의 조건을 만족해야된다[2]. 이러한 특성의 성질을 가지는 무석토와 활성탄이 실험 여과재로 사용하였다. 필터재질의 조제는 35℃의 항량 조건에서 건조한 후 표준체를 이용하여 분류한 40-65mesh 크기의 활성탄 입자를 물에 세척한 후에 110℃에서 건조하여 사용하였다. 또한 무석토는 동의공업대학 뒤쪽에 위치한 황령산에서 채취하여 35℃의 항량 조건에서 건조한 후 표준체 이용하여 30-80 mesh 크기로 분류하여 필터 재질로 사용하였다.

필터재질에서 수분함량의 측정은 표준체로 분류한 활성탄을 건조한후 상자에 충진한 량 m_p와 수분을 포함한 전체량 m_p+m_w의 관계에 따라 계산되어졌다. 전체량 m_p+m_w에서 수분량을 계산하기 위해서 dry oven에서 105℃로 항량이 될 때까지 건조한 후 데시케이타에서 방냉시켜 측정하였다. 충전재의 진밀도 ρ_p는 필터재질인 활성탄을 건조한후에 Picnometer법에 의해 측정하였으며 겉보기 충전밀도 ρ_b는 실험장치에 충전한 재질의 질량과 겉보기 용적비의 관계에 따라 계산하였다. 필터내의 재질 량은 장치의 구조적 안전성, 표면적의 변화와 흐름의 저항력에 영향을 미치므로 공극율 ε는 전체체적 V와 빈 공간의 체적 V_H으로 계산하여 충전하였다.

2. 실험장치 및 방법

실험장치는 전체높이가 1.5m, 직경이 11.5cm, 충전층의 높이는 25cm로 3단으로 설치되었다. Bio필터의 반응조는 stainless steel를 사용하였다. 물은 분사노즐을 통해서 공급하였고, 온도는 반응조에 전자식온도조절장치를 부착하여 조절하였다. 실험장치는 Fig. 1.에 나타내었다.

실험에 사용된 톨루엔 가스는 가스발생 장치에 톨루엔(日本 Junsei 社 제품의 특급시약)을 유리용기에 넣고 공기를 주입하여 발생시켰다. 공기는 탄소필터에 통과시켜 수분과 불순물을 제거하여 상자에 공급하였다. 운전 조건 중 온도는 전자식온도조절장치를 통하여 25-41℃ 범위로 일정하게 조절하였다. 실험장치의 pH조절은 톨루엔을 용해할 수 있는 0.05% 에탄올과 0.01N NaOH용액을 첨가하여 pH가 5-8이 되도록 조절하였다. 먼저 건조한 필터재질에 수분이 함유된 운전조건에서 활성탄에 탄일종의 미생물을 접종하였고, 무석토는 톨루엔 유입농도의 변화는 일정한 공기공급의 조건에서 850-1000 ppm범위가 되도록 하였다. 유입농도는



1. Bio-Reactor
2. Air Supplier
3. Gas Generator
4. Flow Meter
5. U type manometer
6. Temperature Controller
7. Sampling Port(tedlar bag)
8. Water Pump
9. Gas detector tube
10. Supporting Plate
11. Gas Chromatography

Fig. 1. Schematic diagram of the biofilter unit.

평균 950 ppm이 되도록 일정하게 공급하였다. 가스농도의 측정은 유입과 유출 가스를 tedlar bag에 포집하여 FID검출기와 길이 30 cm, 내경 0.53 mm인 HP-INNOWAX Capillary칼럼이 장착된 HP-6890 G.C를 이용하여 분석하였다. Carrier gas는 헬륨를 사용하였고, Column head pressure 15psi의 조건에서 100℃의 oven온도에 의해 항온 분석하였다.

실험에서 미생물의 접종은 Bio필터의 재질에 미생물 접종이 없는 운전조건에서 50 hr이 지난 후에 톨루엔 제거율이 감소되는 운전기간에서 톨루엔을 비롯한 여러 종류의 VOC물질을 처리하는 폐수처리장 활성오니조의 미생물을 필터여재에 5-10 hr 동안 연속적으로 공급하여 혼합 접종되도록 하였다.

장치의 운전기간 동안 우성으로 접종된 미생물은 *Pseudomonas putida*로서, 이들의 미생물이 효과적으로 성장하는데 필요한 운전조건을 도출하기 위해 온도는 15-42℃, pH는 4.9-8.0, 수분량은 9.5-32%로 변화시켜 실험하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

필터층에서 수분과 일정한 공기량의 공급 조건에서는 흡수과정이 실행 된 후에 미생물이 적응할 수 있는 조건이 되면 시간의 경과에 따라 미생물이 가스와 반응하여 분해가 진행된다. 이 과정에서 미생물 분해를 위해 다양한 촉매나 영양물질을 첨가하면 반응이 더욱 활성화되어, toluene 가스는 효과적으로 제거된다[11]. 미생물 분해과정은 액체필름과 필터층의 공극내에 전이가스 흐름에 의한 물질의 흡수과정과 필터층의 미생물에 의한 흡수물이 생물학적 결합에 의해서 Bio필터재질이 재생되어, 기질이 분해되어진다. 이들의 과정에서 필터층의 생물학적 활성도는 흡수와 기질의 재생에 의한 분해과정에 큰 영향을 미친다[13]. 생물학적 가스정화 공정에 의해 발생되는 반응물의 변화는 세 가지 반응 즉 산화반응, 환원반응, 분해반응으로 분류할 수 있다. 이 Bio필터공정의 시스템에서는 미생물분해에 의한 가스정화 공정과 미생물의 활성도를 높이기 위해서 운전상태의 안정기간 중에 영양물인 보조효소물질을 첨가하는 Bio촉매 공정이 있다. 본 연구에 사용한 활성탄과 부식토 충전제는 Bio공정 내에서 유기성분을 위한 완충저장물로서, 또는 미생물 적응을 위한 매개물로 사용하였다.

1. 필터재질과 미생물적응에 따른 영향

필터재질의 선정은 물질전달이 실행되는 단면적이 크고, 미생물 밀도가 큰 재질이 효과적이다[12]. 톨루엔 가스는 필터내에 적응된 미생물의 활성이 증가함에 따라 분해율이 높다. 따라서 미생물 활성이 큰 재질의 선정은 Bio필터 공정에서 아주 중요한 사항이다.

본 연구 실험은 Bio필터 재질로서 활성탄과 부식토를 선정하였고, 이들의 재질중 미생물의 활성이 큰 재질은 실험결과에서 부식토임이 증명되었다. 본 연구에서는 기질의 분해를 증가시키기 위해서 함수율을 25.7%로 공급하였고, 여재에 함유된 톨루엔의 분해반응을 증가시키기 위해서 영양물질 KH_2PO_4를 14.5g/l농도로 주입하였다. Fig. 2.에 나타낸 결과에서 필터층에 수분만 함유한 것과 비교

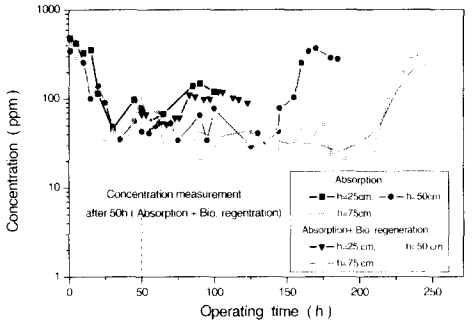


Fig. 2. Variation of toluene concentration according to absorption and microorganism regene ration with activated carbon.

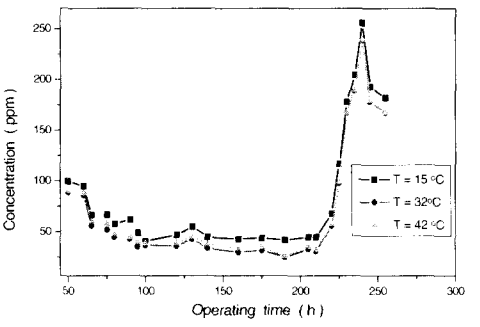


Fig. 4. Variation of toluene concentration according to temperature change in microorganism regeneration with activated carbon.

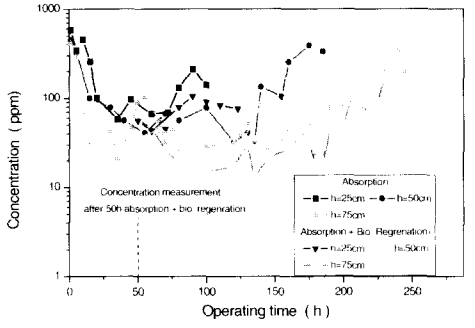


Fig. 3. Variation of toluene concentration according to absorption and microorganism regene ration with mold.

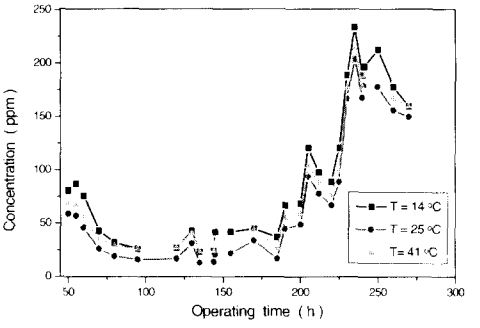


Fig. 5. Variation of toluene concentration according to temperature change in microorganism regeneration with mold.

하면 수분에 KH_2PO_4를 첨가한 경우 기질의 분해율은 각단에 따라 큰 영향을 미치지 않았고, 기질의 분해가 포화되는 1단에서는 마지막 운전기간인 80hr, 2단에서는 165hr, 3단에서는 230hr에서 톨루엔의 분해율이 높았다.

이 결과에서 톨루엔 제거율은 150hr의 운전기간이 까지 1단을 제외하고는 모두 제거율이 97% 이상이었다. 운전조건이 영양물질의 첨가 없이 순수한 흡수과정에 의해 진행된 톨루엔의 분해과정 보다 각단의 포화지점에서 미생물의 재생이 포함된 흡수의 운전조건이 더 효과적임을 실험결과에서 알 수 있다.

Fig. 3.의 결과는 일정한 운전조건에서 부식토와 활성탄의 재질을 사용한 경우 혼합집종 미생물에 의해 운전한 결과 미생물의 밀도가 큰 부식토의 톨루엔 분해율이 활성탄 보다 높게 나타났다. 또한 필터재질에 적응된 혼합 미생물 중 *Pseudomonas putida*가 우성으로 나타났다.

2. 온도의 영향

온도에 따라 신진대사에 미치는 영향은 Vant Hoff의 법칙을 적용하여 나타낼 수 있으며, 일반적으로 미생물의 호흡강도는 온도범위가 20 50℃ 범위에서 평균 10℃ 정도의 증가에 따라 활성도는 대략 두배로 나타났다.

Fig. 4.의 결과에서 온도조건이 15℃ 일 때가 미생물의 호흡강도가 낮으므로 기질의 분해율이 낮게 됨을 알 수 있다[11,13]. 톨루엔 가스는 생물학적

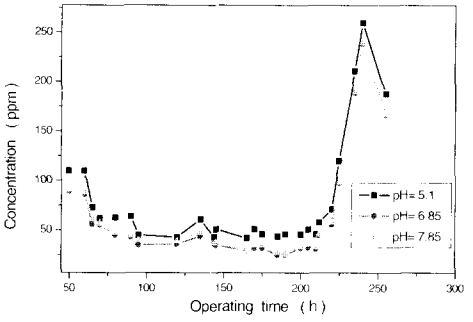


Fig. 6. Variation of toluene concentration according to pH change microorganism regeneration with activated carbon.

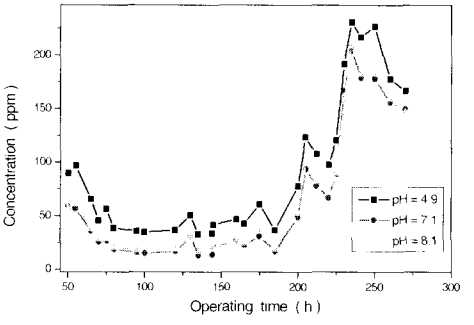


Fig. 7. Variation of toluene concentration according to pH change in microorganism regeneration with mold.

으로 제거율이 42℃의 온도조건을 경계로 해서 온도가 높은 경우 발열량의 증가로 미생물성장이 낮으므로 호흡강도가 감소됨으로서 제거율이 감소함을 볼 수 있다. Fig. 5의 결과에서는 *Pseudomonas putida*와 *Bacillus thiopanrus*등이 혼합집종 되어짐으로서 미생물의 밀도가 큰 부식토가 활성탄을 사용한 경우 보다 온도변화에 따라 호흡강도가 증가함으로서 분해율이 높았다.

3. pH의 영향

미생물 분해에 의해서 톨루엔이 산화될 수 있고, 톨루엔이 미생물학적으로 분해되는 몇가지 경로가 알려져 있다. 톨루엔이 산화되어 중간 대사물인 벤질알콜과 벤즈알데히드를 경유하여 벤조산을

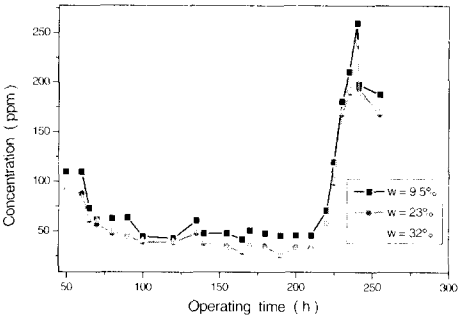


Fig. 8. Variation of toluene concentration according to moisture content variation with activated carbon.

형성한다. 형성된 벤조산은 다시 여러 경로로 분해된다. Moller등의 연구에서 *Pseudomonas putida*가 톨루엔을 산화하기 위한 최적조건의 pH값은 6.8정도이며, 이 때 활성도가 크게 나타났다. 이 pH값은 물질을 분해하는 과정에서 미생물이 톨루엔을 분해할 수 있는 환경적인 요소로서 미생물의 분해능에 영향을 미친다[11]. Fig. 6.의 결과에서 pH값은 0.05% 에탄올과 0.01N NaOH 용액을 첨가하여 조절하였는데, pH값이 5.1일 때 분해율이 낮으며, pH값이 6.85와 7.85에서는 분해율이 비슷하게 나타남을 볼 수 있다.

Fig. 7.의 결과는 함수율이 24% 조건에서 부식토내의 pH값이 미생물 활성에 미치는 영향을 나타내었는데, pH값이 산성의 환경 조건에서는 미생물 재생이 낮았고, 중성에 가까운 조건인 6.8의 조건에서 톨루엔의 분해율이 높게 나타남을 볼 수 있다.

4. 함수율의 영향

Bio필터층 내의 미생물 반응과정에 요구되는 범위를 초과하는 함수율은 신진대사에 큰 영향을 미치지 않는다. 최적조건의 함수율 범위에서는 미생물이 성장하기 위한 여재 내에서 톨루엔가스상과 수분에 의한 물질전달과정(O_2, CO_2 변화율)이 방해가 없이 미생물 분해가 실행된다. 이 때문에 여재내 함수율의 조건은 톨루엔이 생물학적으로 산화되는 과정에서 미생물 활성도를 결정하는 매개변수가 된다[12]. Fig. 8.의 결과에서 함수율이

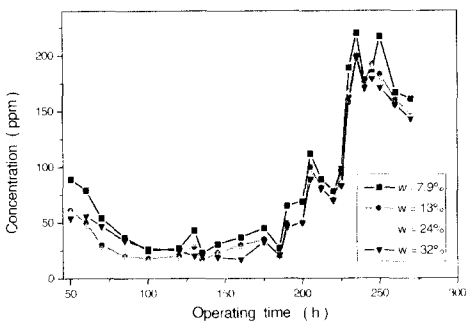


Fig. 9. Variation of toluene concentration according to moisture content variation with mold.

9.5%일 때 물질전달에 필요한 수분량이 부족하여 미생물이 호흡할 수 있는 호흡강도가 적으므로 톨루엔 가스 기질의 분해율이 낮음을 볼 수 있다. 톨루엔을 분해할 수 있는 최적 조건의 함수율은 23%로 나타났으며, 이 경계점을 기준으로 해서 함수율이 증가해도 기질을 분해할 수 있는 신진대사 과정이 거의 일정함을 볼 수 있다. 함수율의 최적 조건은 높은 온도조건에 함수율이 증가하면 수분이 증발하여 증기압이 증가되고, 호흡강도의 증가에 따른 미생물성장에 큰 영향을 미치지 않는 범위가 효과적이다. Fig. 9.에서 미생물의 활성이 풍부한 재질인 부식토에서는 함수율이 미생물의 호흡강도에 영향을 미치는 경계조건은 w 13% 정도였고, 최적조건은 32%에서 나타남을 알 수 있다. Fig. 10.은 톨루엔 분해과정에서 우성으로 나타난 Pseudomonas putida를 광학현미경(Model : Diplan, Leitz Co. Germany)으로 촬영한 결과를 나타내었다.

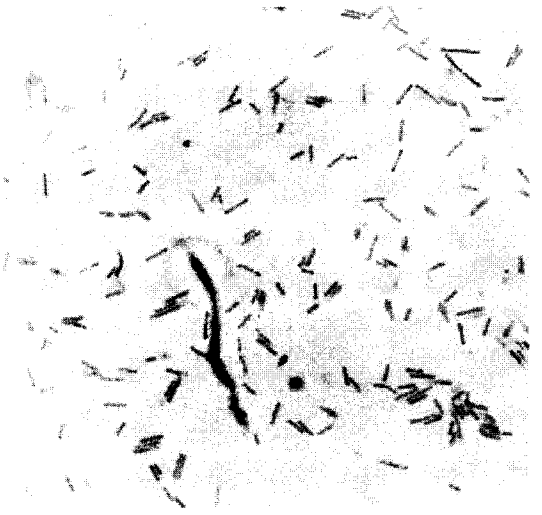


Fig. 10. Photograph of *Pseudomonas putia* by optical microscope.

Ⅳ. 결 론

Bio필터공정을 이용하여 VOCs의 일종인 톨루엔 가스를 처리한 결과 다음과 같은 결론이 도출되었다.

1. 영양물질의 첨가가 없는 순수한 흡수과정에 의해 진행된 톨루엔의 분해과정 보다 각단의 포화지점에서 미생물의 재생이 포함된 흡수의 운전조건에서 효과적이었다. 일정한 운전조건에서 미생물의 활성도는 부식토의 재질을 사용한 경우가 코르크로 톨루엔 분해율은 활성탄을 사용한 것보다 효과적이었다.
2. 반응조의 각단에 혼합 접종된 미생물균중 *Pseudomonas putida*가 우성으로 나타났는데 톨루엔을 산화하기 위한 최적조건의 pH값은 6.8정도에서 활성도가 크게 나타났다. 부식토에서 *Pseudomonas putida*가 나타났지만, *Bacillus thioparus* 또한 톨루엔 기질의 분해에 영향을 미쳤다.
3. 온도조건이 15℃ 일 때가 미생물의 호흡강도가 낮으므로 기질의 분해율이 낮게 나타났으며, 톨루엔 가스의 생물학적 제거율은 41℃ 온도조건을 경계로 해서 온도가 증가하면 호흡강도가 감소됨으로서 제거율이 감소하고, 온도 15-41℃ 범위에서는 온도의 증가에 따른 호흡강도의 증가로 인하여 제거율이 증가하는 것으로 나타났다.
4. 최적조건의 함수율 범위에서는 미생물이 성장하기 위한 가스 액체상에 의한 물질전달과정(O_2 CO_2 변화율)이 방해가 없이 미생물 분해가 실행되는 조건인데, 함수율이 9.5%일 때 물질전달에 필요한 수분량이 부족하여 미생물이 호흡할 수 있는 호흡강도가 적으므로 톨루엔 가스 기질 분해율이 낮음을 볼 수 있

었다. 톨루엔을 분해할 수 있는 최적 조건의 함수율은 활성탄은 25.7%이었고, 부식토는 32%로 나타났는데, 이 경계점을 기준으로 해서 함수율이 증가해도 기질을 분해할 수 있는 신진대사 과정이 거의 일정함을 알 수 있었다. 미생물의 활성이 풍부한 재질인 부식토에서는 미생물의 호흡강도에 영향을 미치는 함수율 경계점은 w=13% 정도에서 나타났다

참 고 문 헌

1. Haagen Smit A. J. : Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog, Indust. Eng Chem., 44, 1342, 1952.
2. 한양대학교 환경 및 산업의학연구소 : 휘발성 유기화합물 규제대상 설정 및 관리방안에 관한 연구, 환경부 최종보고서, 128 142, 1997.
3. Stedman D. H., Morris E. D., Daby E. E., Niki H. and Weinstock B. : The role of OH radicals in photochemical smog reaction, 160th National Meeting of the ACS., Chicago, IC., 1970.
4. 한화진 : 대기오염물질 VOC대책 I Journal of Environmental Hi Technology 1 29, 4. 6, 1996.
5. VDI Berichte 735 : Biologische Abgasreingung; VDI Verlag, Duesseldorf, 1989.
6. Ottengraf, S. P. P. : Van den Oever, A. H. C. Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter, Biotechnol. Bioeng. 25, 3089, 1983.
7. Morgenroth, E. : Degradation kinetics of hexane in a biofilter, M. S. Thesis, University of Californis, Davis, 1994.
8. Kardono Allen, E. R. : Biofiltration Control of Volatile Hydrocarbon emissions : n butane, Proc. 87th Annual Meeting Air & Waste Manage. Assoc., Cincinnati, Ohio, paper No. 94 RA115A.02, 1994.
9. Tang, H. M. Hwang, S. J. : Biofiltration of waste gas containing triethylamine, J.Chin. IChE. 26, 245, 1995.
10. Francis, L., George, A., : Development of two biomass control strategies for extended, stable operation of highly efficient biofilter with high toluene loading, Environ Sci. Technol, 30, 1744 1751, 1996.
11. M. Zilli, A. Converti, A. Lodi, M. Del Borghi, and G. Ferraiolo : Phenol removal from waste gases with a biological filter by Pseudo monas putida. Biotechnology and Bioengineering, 41, 693-699, 1993.
12. M. Pahl, 하상안, 임경택 : 共著 생물학적 대기오염제어공학, 지구문화사, 1997.
13. Ottengraf, S. P. P. Meesters, J. J. PP. van den Oever, A. H. C. Rozema. H. R. : Biological elimination of volatile xenobiotie compounds in biofilters, Bioprocess Eng., 1, 61, 1986.
14. 송홍규, 오계헌 : 최신 환경미생물학, 동화기술, 177 190, 1994.