

연소배가스 중 질소산화물(NO_x) 제거를 위한 생물학적 기술

이기세

명지대학교 환경생명공학과
(2010년 5월 18일 접수)

Biological Removal of Nitrogen Oxides from Combustion Flue Gases

Kisay Lee

Department of Environmental Engineering and Biotechnology, Myongji University, Gyonggi 449-728, Korea
(Received May 18, 2010)

연소배가스에 존재하는 질소산화물의 제거를 위해서는 촉매 환원, 흡수, 흡착 등 화학적 기술이 적용되고 있는데, 장기적으로는 환경친화적이고 에너지 소모가 적은 생물학적 공정의 개발 및 이용이 필요하다. 본 논문에서는 연소 배가스에 존재하는 질소산화물을 제거하기 위한 생물학적 공정의 기술동향을 살펴보고 각각의 장단점을 고찰하였다. 질산화와 탈질 기작을 이용하는 박테리아 시스템과 광합성 미세조류를 이용하는 시스템으로 구분하여 기술의 원리와 현재의 기술 수준을 논하였다. 두 경우 모두 처리속도를 높이기 위해서는 불용성의 일산화질소를 일단 적절한 흡수제에 고농도로 포집시킨 후 미생물에 의하여 분해 또는 고정하는 방향이 바람직하며, 배가스 중 CO₂와 NO_x를 동시에 고정이 가능하고 별도의 탄소원이 요구되지 않는 미세조류의 활용이 기대된다.

Nitrogen oxides (NO_x) in combustion flue gas are currently mitigated by chemical processes such as catalytic reduction, absorption and adsorption. However, development of environmentally sustainable biological processes is necessary in the near future. In this paper, the up-to-dated R&D trend of biological methodologies regarding NO_x removal was reviewed, and their advantages and disadvantages were discussed. The principles and applications of bacterial system including nitrification and denitrification and photosynthetic microalgae system were compared. In order to enhance biological treatment rate and performance, the insoluble nitric oxide (NO) should be first absorbed using a proper solubilization agent, and then microbial degradation or fixation is to be followed. The use of microalgal system has a good prospect because it can fix CO₂ and NO_x simultaneously and requires no additional carbon for energy source.

Keywords: flue gas, nitrogen oxides, nitric oxide, biological removal, microalgae, Fe(II)EDTA

1. 서 론

화석 연료의 연소로 인하여 발생하는 배기가스에 포함되어 있는 질소산화물(nitrogen oxides, NO_x) 성분들은 대기중에서 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOC) 등의 탄화수소와 반응하여 광화학 스모그의 원인이 되며 황산화물(SO_x)과 더불어 수분과 반응하여 산성비의 원인이 된다. 또한 대류권에서는 오존의 생성 반응에 관여하며, 성층권에서는 오존의 분해 반응을 촉진한다. 우리나라에서는 2007년 기준으로 6종의 주요 대기오염물질 중 NO_x 배출량이 1188천톤으로 그 배출량이 가장 많으며 32%를 차지하고 있다(Table 1, Figure 1). 이 중 41%는 도로이동오염원에서 발생하며 38% 정도가 각종 연소과정 및 산업 공정에서 발생하고 있다(Figure 2)[1].

화석연료를 사용한 후 발생하는 배가스 중의 NO_x 함량은 연료의 종류에 따라 차이가 나는데, Table 2에 나타난 바와 같이 석유에서는 수백 ppm, 석탄의 경우에는 1000 ppm까지 이르기에도 한다. 천연가스

에는 탄화수소에 결합되어 있는 질소 및 황 성분의 양이 비교적 작기 때문에 배가스 중 NO_x와 SO_x 발생량도 작아 석탄이나 석유에 비해 청정연료라고 할 수 있다.

일반적으로 실제 연돌이나 배연기관에서 발생하는 대부분의 연소 배가스 중의 NO_x에는 일산화질소(nitric oxide, NO)가 90~95%를 차지하고 있으며, NO₂가 나머지 5~9% 범위를 차지한다[2,3]. NO는 무색의 기체이며, 자연적 대기 환경 중의 농도는 0.5 ppm보다 훨씬 낮은데, 이러한 농도에서는 실제 인체에 미치는 생물학적인 독성이 문제가 되지는 않는다. NO는 헨리상수 값이 $K_H = 1.9 \times 10^{-3}$ mol/atm로 매우 작고 물에 대한 용해도가 매우 작지만(20 °C에서 56 mg/L) 산소 존재시 쉽게 NO₂로 산화된다. 대기로 올라간 NO는 광산화반응에 의하여 NO₂, N₂O 등으로 전환되어 산성비, smog 및 온실효과의 원인물질로 작용하게 된다[4,5]. NO₂는 수용액에 대한 용해도가 NO보다 커서 알칼리성 흡수액을 이용한 scrubbing으로 제거가 가능한 편이다. 따라서 배가스 중 NO_x의 제거의 관건은 NO의 제어에 달려있다고 볼 수 있다. Table 3에 NO_x의 주요 성분들의 특징을 요약하였다. NO, NO₂와 산성비 형성 관련 반응은 다음과 같다.

Table 1. National Air Pollutants Emission in Korea, 2007[1]

Year	CO	NOx	SOx	TSP (PM10)	VOC	NH ₃	Total
2007	808,862	1,187,923	402,525	144,510 (98,143)	874,699	308,707	3,727,225

Unit : tons/year

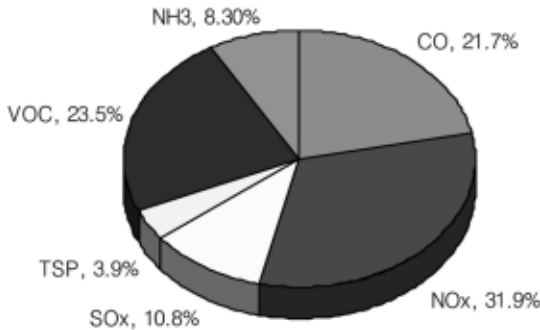


Figure 1. Contribution of individual air pollutants to total emission[1].

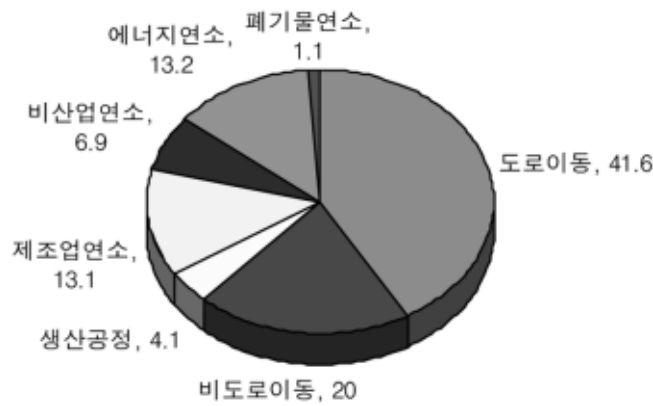
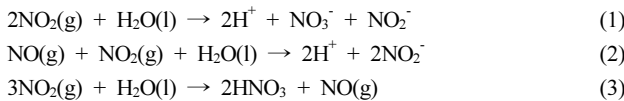


Figure 2. Composition of emission sources of NOx (2007, Korea)[1].



화석연료의 연소로부터 발생되는 NOx의 제어는 연소과정의 개선과 연소 후 처리로 대별해 볼 수 있다. 전자는 연소공정의 개선을 통한 NOx 발생량을 저감하는 일종의 청정기술적 노력이며, 후자는 이미 발생한 NOx에 대한 사후처리(end-of-pipe treatment)에 해당한다. 연소 후 처리 대책은 대부분 화학적 환원 방법인 선택적촉매환원(selective catalytic reduction, SCR)과 선택적비촉매환원(selective non-catalytic reduction, SNCR), 그리고 흡수(scrubbing) 및 흡착(adsorption) 등의 기술이 적용되고 있다.

화학적 방법은 공정의 전체 과정에서 소요되는 에너지 및 연료 소량, 이로부터 발생하는 CO₂ 등의 온실기체 발생 등으로 인하여 녹색기술과 녹색성장을 중시하는 최근의 동향으로 볼 때 장기적으로는 환경적으로 지속가능한(envIRONMENTALLY sustainable) 기술이라고 보기 어렵다. 처리 속도가 빠르고 상용화된 사례가 많지만 기본적으로 장치산업적 단위공정의 특징을 가지고 있으며 공정에 수반되는 촉매의 비용이나 흡수 및 흡착제의 재생 과정에서 소요되는 에너지와 2차폐

Table 2. Composition of Combustion Flue Gas Depending Upon Used Fuel[2]

	Natural gas	Fuel oil	Coal
NOx (ppm)	25~200	100~600	150~1000
SOx (ppm)	< 0.5~20	200~2000	200~2000
CO ₂ (%)	5~12	12~14	10~15
O ₂ (%)	3~18	2~5	3~5
H ₂ O (%)	8~19	9~12	7~10

Table 3. Classification and Characteristics of Nitrogen Oxides

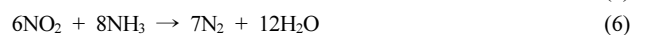
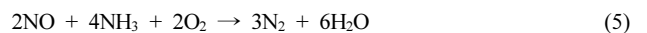
Formula	Name	Nitrogen valence	Physical properties	Henry Constant
N ₂ O	Nitrous oxide	1	Colorless gas water soluble	
NO	Nitric oxide,	2	Colorless gas slightly water soluble	K _H = 1.9 × 10 ⁻³ mol/atm
N ₂ O ₃	Dinitrogen trioxide	3	Black solid water soluble, decomposes in water	
NO ₂	Nitrogen dioxide	4	Red-brown gas very water soluble, decomposes in water	K _H = 1.0 × 10 ⁻² mol/atm
N ₂ O ₅	Dinitrogen pentoxide	5	White solid decomposes in water	

기물의 처리도 문제가 된다. 또한 SCR이나 SNCR의 경우, NO 및 NO₂가 환원되는 과정에서 불완전 환원의 결과로 CO₂에 비하여 300배 정도의 지구온난화지수(GWP, global warming potential) 값이 큰 온실기체인 N₂O가 발생할 수 있다[5,6].

이와 같은 화학적 기술들의 문제점으로 인하여 최근 NOx 제거를 위한 새로운 기술적 대안으로 생물학적 공정이 관심의 대상이 되고 있다. 그 이유로는 화학적 방법에 비하여 공정의 원리가 비교적 단순하며 고온 고압 등의 극한 조건을 사용하지 않으며, 2차폐기물 내지 폐수의 발생이 적은 환경친화적인 공정이기 때문이다. 생물학적 공정에서는 NOx를 미생물을 이용하여 산화 또는 환원 분해하거나 세포의 일부분으로 고정(섭취)하게 된다. 즉, NOx 제거의 결과 NO₃나 N₂, 그리고 미생물의 바이오매스(biomass)로 전환된다.

2. 화학적 NOx 제거 기술

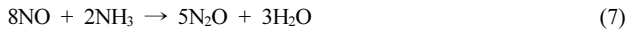
연소 후 배가스 중의 NOx 처리 대책은 선택적 환원, 흡수, 흡착 등의 기술이 적용되고 있다. 가장 상용화가 많이 되어 있는 선택적 촉매 환원(selective catalytic reduction, SCR) 방법에서는 Pt, Rb, Au 등 귀금속류나 Ti, V, Fe, 희토류 금속의 산화물 등을 촉매로 사용하여 300~400 °C의 온도에서 다음과 같이 암모니아와 반응시켜 NOx를 N₂로 환원시킨다[2,3,7].



이 반응들은 속도가 빠르고 촉매의 선택과 운전조건이 잘 최적화된다면 전환율을 90% 이상 올릴 수 있기 때문에 현재 NOx 처리에 많이

이용되고 있다. 하지만 촉매의 빠른 불활성화에 따른 교체 비용 문제와 반응물로 투입하는 NH₃ 중 잔류분에 대한 완벽한 처리에는 효과적이지 않다는 단점이 있다. 촉매 비용의 저감을 위하여 촉매의 사용을 최소화하는 대신 온도를 850~1100 °C로 높이는 선택적 비촉매 환원(selective noncatalytic reduction, SNCR) 방법이 이용되고 있다[8,9].

화학적 환원기술의 적용에 있어서 최근에 부각되고 있는 또 다른 문제점은 암모니아의 환원이 불완전할 때 생기는 부산물인 N₂O의 발생을 들 수 있다[5].



전술한 바와 같이 N₂O는 CO₂보다 GWP가 300배 가량 높은 온실가스이기 때문에 지구온난화와 관련하여 과거보다 그 저감 필요성이 크게 강조되고 있다. N₂O는 연소배가스 중의 NO_x 제거 공정에서 뿐만 아니라, 하폐수처리장의 질산화/탈질 공정이나 질산, 나일론, adipic acid, 비료 등의 제조 공정에서도 발생할 수 있다[10-12].

NO_x 제거를 위한 흡착제는 분자체 용도로서의 zeolite, alumina-supported palladium, 활성탄 등이 사용될 수 있으며 흡착 후 환원반응을 연계한 형태로 이용하는 경우가 많다[13-16].

흡수 기술은 불용성인 NO를 가용성인 NO_x로 전환하기 위하여 화학적 흡수제를 사용하는 방법이다. ClO₂ 같은 염소계 산화제나 오존으로 NO를 NO_x로 산화시키면서 알칼리 용액에 용해시키는 방법을 들 수 있다[17-19]. 산화제를 사용하지 않는 흡수 방법으로는 imidoacetate 계열의 리간드에 전이금속(주로 2가)이 배위결합된 착화합물을 흡수제로 사용하는 것이다. 리간드로는 DTPA (diethylenetriamine pentaacetic acid, HEDTA(hydroxyethylenediamine triacetic acid), EDTA (ethylenediamine tetraacetic acid), NTA(nitrilotriacetic acid) 등을 들 수 있다[20-22]. 전이금속 중에서는 Co, Ni, Fe 등이 가능하나, 이 중 Fe(II)가 NO에 대한 흡수력이 가장 우수한 것으로 보고되어 있다[21-23]. 하지만 이 방법도 기체상의 NO_x 성분을 단지 액상으로 전환시킨 것이어서 NO_x 포집 후 흡수액의 최종 처리의 문제가 남게 된다.

3. 생물학적 NO_x 제거 기술

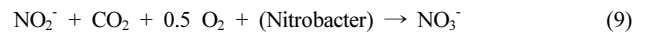
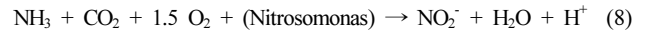
전술한 바와 같이 화학적 방법은 소요되는 에너지 측면과 CO₂ 등의 온실기체 발생 측면에서 볼 때 환경적으로 지속가능한 기술이라고 보기 어렵다. 공정에 수반되는 촉매의 비용이나 흡수 및 흡착제의 재생 과정에서 발생하는 2차적 폐기물의 처리도 문제가 된다. 또한 SCR이나 SNCR의 경우, NO 및 NO₂의 환원 과정에서 불완전 환원의 결과로 GWP 값이 큰 N₂O가 발생할 수 있다[5].

생물학적 공정은 화학적 공정에 비해 고온 고압 등의 극한 조건을 사용하지 않으며, 촉매나 유기 용매 등의 사용이 현저하게 작으며 2차 폐기물 내지 폐수의 발생이 적은 환경친화적인 공정이다. 생물학적 공정에서는 사용하는 미생물의 종류에 따라 NO_x가 산화적 또는 환원적으로 분해되거나 세포의 성장과정에서 섭취되므로 바이오매스로 고정된다. 연소 후 NO_x 제거에 사용 가능한 생물학적 공정은 크게 박테리아에 의한 질산화 및 탈질과 미세조류를 이용한 biomass로의 고정으로 구분해 볼 수 있다.

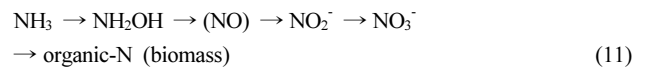
3.1. 질산화(Nitrification)

하폐수처리 공정에서 질산화(nitrification)는 암모늄(NH₄⁺)을 생물학적으로 산화시켜 질산(NO₃⁻)으로 전환하는 과정이다. 질산화와 탈질은 하폐수 중의 암모니아로 대표되는 질소 제거 측면에서 생물학적

고도처리라고 하는데, 일반적으로 하수처리의 질산화 공정에서는 호기성 독립영양(lithotrophic) 미생물에 의하여 암모니아의 질산화가 이루어진다. 암모니아를 아질산(NO₂⁻)으로 산화하면서 에너지를 얻는 대표적인 좋은 박테리아로는 *Nitrosomonas*, archaea로는 *Nitrosopumilales* 등이 대표적이고 아질산을 질산으로 산화하면서 에너지를 얻는 좋은 박테리아인 *Nitrobacter*가 주 미생물군이다[24-26]. 탄소원으로는 CO₂나 물에 용해된 중탄산(HCO₃⁻)이 사용된다.



NO(g)는 수용액에 용해된 후 용존산소와 결합하여 또는 *Nitrobacter*에 의하여 아질산 및 질산으로 전환되는 것으로 알려져 있다. 또한 NO(aq)는 암모니아 질산화 과정 중에 나타나는 중간체이기도 하다.



질산화 박테리아를 이용한 배가스 중의 NO(g)의 제거는 기체상 바이오필터, 살수여상(trickling biofilter), 중공사막(hollow fiber) 등의 담체에 미생물이 부착 고정화된 형태로 적용할 수 있다[28-31]. 질산화에 의한 NO 및 NO₂ 제거의 산물로 질산성 질소(NO₃⁻)가 배양액 중에 축적된다. 초기에 적용된 가스상 바이오필터의 경우에는 독립영양(autotroph) 미생물들의 느린 성장 속도와 가스상 성분의 물질전달의 제한으로 biofilm 형성이 원활하지 않아, 결과적으로 NO 제거효율이 높지 않았고 따라서 매우 긴 체류시간이 요구되었다. 이를 개선하기 위한 것이 액상 살수여상 시스템의 사용이었는데 용암석(red lava rock), 셀라이트(ceelite) 같은 구조토 등을 담체로 사용하여 biofilm 형성을 촉진하고 기-액 접촉 비표면적을 넓히는 한편 가스의 분산시스템을 개선함으로써 물질전달 속도를 높여 NO 제거율을 향상시킬 수 있었다. Chou와 Lin[24]은 blast furnace slag를 담체로 사용한 살수여상 공정을 이용하여 900~1200 ppm NO 배가스를 2 min 체류시간 동안 80% 제거할 수 있었다. 제거된 NO의 대부분은 전술한 바와 같이 NO₃⁻로 전환되었다.

Okuno 등[30]은 호기성 질산화 박테리아가 고정된 바이오필터를 이용하여 자동차 배가스에 대한 모델가스로 NO와 NO₂가 혼합된 기체를 처리한 결과 NO₂는 100% 가까이 제거되었으나 NO는 약 60% 밖에 제거되지 않음을 보고하였다. 이러한 차이의 원인으로 NO₂와 NO의 물에 대한 용해도 차이가 큰 역할을 하는 것으로 추정되었는데, 성공적인 NO_x의 제거를 위해서는 불용성 성분인 NO의 용해도를 높이는 것이 중요함을 알 수 있다.

Min 등[31]은 기존 바이오필터의 단점을 보완하기 위하여 중공사막 시스템을 도입함으로써 질산화 미생물을 고농도로 부착시키고 NO 및 O₂의 물질전달 효율을 높여 100 ppm NO 가스를 600 cm³/min 유속으로 처리할 때 24~26 g/m³/d의 처리효율을 얻을 수 있었다. 질산화능이 있는 적절한 미생물군이 존재하는 soil 자체도 훌륭한 NO_x 제거용 바이오필터로 활용할 수 있으며, 자동차 배기가스와 접촉이 잦은 터널이나 장치 및 시설에 자생하는 미생물군 중에도 NO 분해능이 우수하도록 적응된(acclimation) 미생물을 스크린 할 수 있다.

3.2. 탈질(Denitrification)

질산화에 의하여 NO(g)가 NO₃⁻ 형태로 포집된 배양액은 잘 운영되

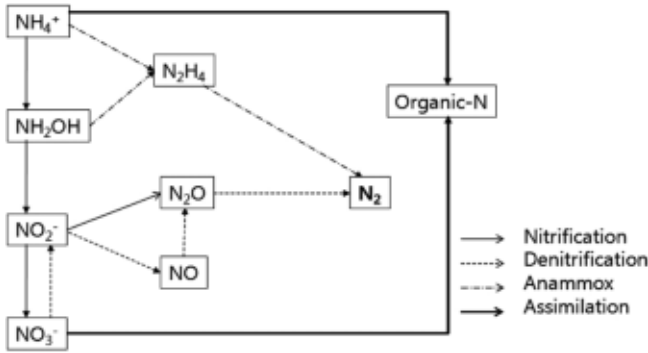
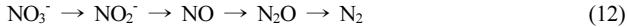


Figure 3. Nitrogen cycle related to biological treatments of wastewater flue gas.

고 있는 탈질 반응조에 유입시키면서 최종 처리할 수 있다. 또한 NO(g)를 직접 탈질반응조로 유입시켜 직접 제거하는 것도 가능하다.

탈질 미생물들은 이화적 환원작용(dissimilatory reductive process)을 통하여 질소산화물(NOx)을 N₂로 환원한다. 토양이나 퇴비(compost) 등에 존재하는 다양한 종류의 박테리아, 균류(fungi), eukaryotes들이 탈질 기능을 수행할 수 있는데 다양한 전자공여체(하폐수 중의 유기성 기질 또는 메탄올과 같이 투입된 유기물)의 산화될 때 전자전달계에서 아질산(nitrite, NO₂), 질산(nitrate, NO₃), 또는 용존된 NO(aq)가 전자수용체로 사용된다[32-36]. 전자수용체로 질소산화물이 사용되게 하기 위해서는 용존 산소가 결핍되어야 한다. 이화적 환원과정에서의 질소산화물의 분해 과정은 다음과 같은 과정을 따른다(Figure 3).



NO 제거에 대한 탈질 메카니즘 이용의 한 예로 완전 독립영양 (autotroph)이고 임의적 혐기성(facultative anaerobe)인 *Thiobacillus denitrificans*의 이용을 들 수 있다[37]. 이 종은 배양기에 최종 전자수용체로 NO를 공급하며 혐기적으로 배양할 수 있는데, thiosulfate를 에너지원으로, CO₂를 탄소원으로 사용하며 질소원으로는 암모늄을 이용한다. Lee와 Sublette [37,38]은 *Thiobacillus denitrificans*를 이용하여 NO가 단독으로 포함된 배가스 처리에서는 성공적으로 NO가 제거됨을 보였다. SO₂를 H₂S로 환원시키는 *Desulfovibrio desulfuricans*와 H₂S를 SO₄²⁻로 전환하는 *Thiobacillus denitrificans*를 연속으로 운용함으로써 SOx의 제거와 NOx의 동시 제거를 시도하였는데 NO를 제거하는 동안에는 SO₂의 환원이 저해되는 현상이 존재하는 결과를 보고하였다.

*Pseudomonas denitrificans*나 *Paracoccus denitrificans* 같은 종속영양 (heterotrophic) 박테리아들도 탄소원과 에너지원으로 적당한 유기물 존재시 NO를 최종 전자수용체로 사용할 수 있다[33,39-41]. 탈질미생물은 일반적으로 임의적 유기탄소 요구주(facultative organotroph)이기 때문에 에너지원으로 유기물을 이용하는 경우가 많다[42-44]. 혐기조건이 잘 형성되는 compost biofilm 형태나 적절한 부착시스템을 이용함으로써 높은 NO 제거속도를 얻을 수 있다[45]. 하지만 고농도 NO 조건에서 왕성하게 NO를 제거할 때에는 탄소원이 제한되지 않도록 계속하여 유기탄소의 공급을 유지시켜 주어야 한다.

3.3. 미세조류(Microalgae)

미세조류는 NO 제거 측면에서 박테리아에 의한 질산화 및 탈질과는 구별되는 매우 독특한 장점을 가지고 있다. 녹조류, 규조류, 남조류

등의 미세조류는 기본적으로 광합성을 통하여 태양빛을 에너지원으로, CO₂를 탄소원으로 하는 광독립영양 요구주(photoautotrophs)이므로 NOx와 같은 무기질소는 질소원으로 섭취되어 미세조류의 biomass (주로 단백질)로 고정된다. 미세조류는 종류에 따라 용존된 NO, NO₃, NH₄⁺를 단독 또는 복합적으로 질소원으로 섭취할 수 있다. 따라서 광합성 조건에서는 배가스 중의 CO₂와 NOx를 동시에 biomass로 고정할 수 있으며[46-48], 미세조류 biomass량의 증가분 자체가 이들을 얼마나 고정하였는지에 대한 수율이나 생산성의 직접적인 지표가 된다. CO₂나 중탄산이 충분히 공급되는 조건(예를 들어 알칼리도가 높은 하폐수나 혐기소화수)에서는 추가의 유기탄소 공급 없이도 NOx의 제거가 가능한 것이 박테리아 질산화/탈질에 비하여 큰 장점이라고 할 수 있다.

미세조류 시스템의 또 다른 장점은 NOx나 CO₂ 고정으로 생산되는 조류 바이오매스는 전통적으로 여러 가지 상업적인 용도로 재활용될 수 있다는 점이다. 이것은 다른 종류의 고등식물체 biomass에 비하여 성장속도가 빠르고 그 가공 및 추출이 용이하기 때문인데, 단백질 함량이 높은 *Dunaliella*와 같은 종을 비롯하여 여러 가지 미세조류들의 바이오매스는 동물의 사료로써 활용되고 있다[49]. 또한 미세조류 바이오매스 내 탄수화물 함량이 높은 경우에는 바이오에탄올 생산이 가능하며, 추가적인 소화 및 발효를 수행하면 H₂나 CH₄ 같은 바이오가스의 생산도 가능하다. 특히 미세조류의 지질은 타 미생물 유래의 지질에 비하여 C16:1, C18:1, C18:3 등 불포화지방산의 비율이 높은 편으로 EPA (eicosapentanoic acid), DHA (docosahexanoic acid), GIA (gamma-linolenic acid), LA (linoleic acid), AA (arachidonic acid) 등 부가가치가 높은 식용 오일의 상업적 생산에도 많이 이용된다. 또한 최근에는 석유 등 화석연료 값의 급등에 대처하기 위한 재생에너지원으로써 미세조류 유래의 바이오디젤 생산 수단으로도 관심이 모아지고 있다[50,51].

미세조류를 이용한 NOx 제거에 대한 초기 연구는 일본 Osaka 대학의 Miyamoto 그룹에서 주로 이루어졌는데 Negoro 등[52]은 NO, SOx 및 CO₂가 포함된 배가스를 이용하여 *Phaeodactylum*, *Nannochloropsis*, *Nannochloris* 종들을 배양시킨 바 있다. 이 때 SOx는 50 ppm 농도까지 미세조류 배양에 큰 저해를 일으키지 않았으나 400 ppm의 고농도를 공급하면 배양액의 pH가 급격히 낮아지면서 심각한 성장저해가 일어남을 관찰하였다. NO에 대해서는 배양액의 pH 변화는 거의 없었으나 300 ppm의 농도에서는 *Nannochloris*만이 성장 가능하였는데, 그것도 일정 시간의 지연기를 가진 후 안정적으로 성장하는 경향을 나타내었다.

이어 Yoshihara 등[53]은 해양 미세조류인 NOA-113을 이용한 배가스 처리를 위해서 긴 관형생물반응기(tubular bioreactor) 형태의 광배양 시스템을 사용하는 것이 NO와 CO₂를 동시에 고정하는데 효과적임을 보였다. 배양액 중에 소량의 용존 산소가 존재하면 NO(aq)가 NO₂로 산화 이온화 함으로써 역시 해양 녹조류인 *Dunaliella tertiolecta*를 통하여 NO 제거율이 증가됨을 보고하였다[54]. 미세조류의 광합성에 의하여 발생하는 O₂이건 외부에서 공급되는 O₂이건 용존산소의 존재가 NO의 제거에 매우 중요하며 이것이 NO의 용해에 큰 역할을 하는 것으로 판단되었다[48].

액상의 미생물 배양액에 기체상의 배가스를 공급하는 특성상 bubble column이나 air-lift 형태의 배양기를 이용하는 것이 바람직함데, 미세조류에 의한 NO의 제거는 결국 배양액으로의 NO의 용해가 제한 인자가 되며 용해 정도가 클수록 NO 제거속도도 증가하게 된다 [55,56]. *Dunaliella tertiolecta*에 있어서는 NO(aq)가 직접 확산에 의하여 미세조류 세포벽을 통과하여 섭취하는 것으로 판단되었으며, 또한

NO와 NO₃가 공존할 때에도 NO를 선택적으로 섭취하였고, 섭취한 NO는 미세조류 세포성장에 필요한 질소원으로 고정되었다[56]. Matsu-moto 등[46] 역시 배양배지에 흡수된 NO가 NO₂로 전환됨을 언급하였고 *Phaeodactylum*, *Nannochloropsis* 중을 이용하여 raceway 형태의 배양기로 NOx 제거용 실증테스트를 수행하였다.

Doucha 등[57]은 *Chlorella*를 배양하는 박막형 광생물반응기에 천연 가스의 연소 배가스를 공급하여 CO₂ 고정에 대한 연구를 수행하였다. Jin 등[58,59]은 녹조류인 *Chlorella*, *Scenedesmus*, 남조류인 *Microcystis* 등을 비교해본 결과 *Scenedesmus* 종이 CO₂ 고정 과정 중 NOx의 용해 주성분인 NO₃의 섭취 속도가 가장 컸으며, 이렇게 선택한 종이 NO 섭취속도도 빠른 것으로 보고하였다.

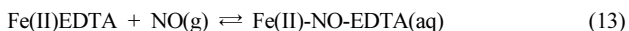
Lee 등[47]은 250 ppm의 SO₂ 조건에서 성장저해를 받지 않는 *Chlorella* 종을 이용하여 100 ppm NO 조건에서 NOx 제거를 수행하였는데 일정기간의 정체가 후 안정한 성장을 유지할 수 있었다. 하지만 이 경우도 NO 농도가 300 ppm이 되면 역시 심각한 성장저해가 일어남을 보고함으로써 NOx와 SOx를 동시에 제거하는 것이 쉽지 않은 도전임을 보여주고 있다. 따라서 미세조류 시스템에 의한 배가스 처리에서 SOx에 의한 성장저해를 피하기 위해서는 황의 함량이 적은 천연 가스의 연소 배가스 처리를 우선적용 대상으로 삼는 것이 바람직하다.

4. NO의 가용화 통한 생물학적 NOx 제거

많은 경우에 생물학적 공정들이 물리화학적 공정에 비하여 환경친화적이고 에너지 절약적인 것은 사실이나 실제 실용화를 가로 막는 단점은 화학적 반응에 비하여 반응속도가 느리다는 점이다. 생물학적 NOx 제거 공정도 마찬가지로 화학적 흡수나 SCR과 경쟁하기 위해서는 고유의 장점들을 감안하더라도 더욱 NOx 제거(또는 고정) 속도를 높여야 한다. 생물학적 NO 제거에서의 율속단계는 불용성인 NO(g) 성분의 용해 단계임이 여러 연구에서 밝혀져 있다[30,55,56]. 따라서 NOx가 들어 있는 배가스를 단순히 생물반응기에 공급하여 물리적인 기-액 물질전달 속도를 높이는 것만으로는 생물학적 NOx 제거속도 향상에 한계가 있으며, 어떻게든지 NO를 배양액 중에 고농도로 가용화시킨 이후에 미생물이 섭취하도록 하는 것이 필요하다.

NO의 용해도를 높이는 방법으로 간단하게는 알칼리 용액을 이용하는 방법을 생각할 수 있는데[17-19], 미생물들의 정상적 성장을 위한 pH 범위를 벗어나므로 바람직한 선택이 아니라고 할 수 있다. 전술한 NOx 제거를 위한 흡수 기술 중에 스크러버에 사용하는 흡수액 성분으로 주로 2가의 전이금속과 1차로 배위결합된 특정 그룹의 리간드로 구성된 흡수제가 NO에 대한 흡수성이 좋은 것으로 알려져 있다. 전이 금속 중에서는 Fe(II)가 가장 NO에 대한 흡수력이 우수한 것으로 보고되어 있으며[20-22], 리간드로는 DTPA, EDTA, HEDTA, DMPS, NTA 등이 있다[23,60].

이 중 경제성, NO 흡수율, 위해성 등을 고려해 볼 때 환경처리용 생물학적인 공정과 연계가 가장 용이한 것은 Fe(II)EDTA이다. Fe(II)EDTA의 NO와의 결합 반응은 무산소 조건에서 가역적이며 평형상수 K는 $1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ 정도이다[17,20].



Fe(II)EDTA 착물의 NO 결합 능력은 $4 < \text{pH} < 10$ 범위에서는 크게 변하지 않고 안정적이다[23]. 따라서 Fe(II)EDTA와 같은 흡수제 성분이 추가적으로 NO와 수용성의 킬레이트를 형성하고 사용하는 미생물

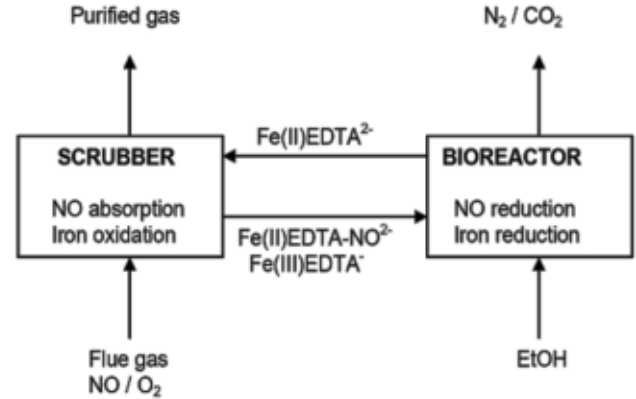
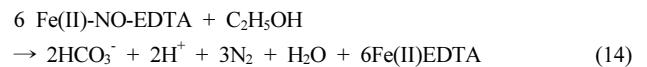


Figure 4. Schematic of BioDeNOx System[69].

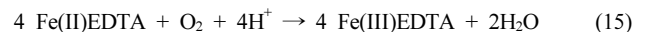
에 심각한 독성을 행사하지 않는다면 화학적 흡수에 이은 생물학적 분해의 순서로 공정을 연계하는 것이 가능하다.

4.1. 탈질박테리아 공정

NO의 가용화와 탈질박테리아를 이용한 N₂로의 분해를 연계한 공정으로 대표적인 것이 BioDeNOx 공정이다[61-66]. BioDeNOx 공정은 화학적 흡수법을 기반으로 한 NOx 포집기술과 탈질 박테리아를 이용한 생물학적 분해 기술이 결합된 NOx 처리 기술로써 1990년대 일련의 네덜란드 연구진들에 의하여 연구 및 개발되어진 공정이다. Fe(II)EDTA로 대표되는 흡수제와 이미 배위결합되어 있는 Fe(II) 부분이 NO와 추가적으로 2차 킬레이트를 형성함으로써 NO와 같이 수용액에 대한 용해도가 낮은 성분을 가용화시킨 후, 흡수제 성분과 상용성이 있는 탈질 박테리아를 이용하여 질소산화물을 N₂로 환원하게 된다. 다른 탈질 공정과 마찬가지로 탈질 박테리아의 탄소원으로는 유기물이 필요하며, 이의 공급을 위해서 BOD가 부족할 때에는 메탄올이나 에탄올과 같은 유기탄소의 공급이 필요하다. 이 시스템은 흡수반응기(스크러버)와 생물반응기로 구성된 2개의 반응기를 운용하는데, 스크러버에서 Fe(II)EDTA에 흡수된 NO는 생물반응기로 들어가며 여기서 에탄올이 전자공여체로 공급되는 경우 다음과 같이 탈질박테리아에 의하여 N₂로 환원된다(Figure 4)[65].



균체분리만 이루어지면 탈질 생물반응기로부터 회수된 Fe(II)EDTA는 이상적으로는 다시 스크러버로 재순환될 수 있다. 하지만 실제로는 배가스에 존재하는 산소나 수증의 용존산소에 의하여 Fe(II)EDTA의 Fe(II)가 Fe(III)으로 산화되며, 이때 생성된 Fe(III)EDTA는 더 이상 NO를 흡수하는 능력이 상실된다[22,58].

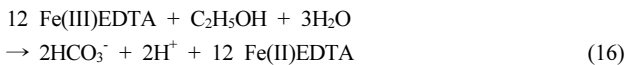


이러한 Fe의 산화는 일반적인 수환경에서는 매우 빠르고 거의 비가역적이다. Fe(II)EDTA에 결합된 NO는 탈질미생물에 의하여 효소촉매적으로 환원되어 N₂로 전환되는 것이 확실하였으나, 당시에 사용한 탈질박테리아 환원력에 의하여 Fe(III)이 Fe(II)로 원활하게 환원되지 않았다. 특히 NO가 연속적으로 공급되는 연속생물반응기 시스템에서는 Fe(III)의 환원이 항상 limiting 되어 NO의 제거가 오랜시간 유지되지 못하는 결과를 낳았다[61,65].

이를 극복하는 방법은 NO를 환원시키는 탈질미생물과 함께 철환원 능력이 있는 다른 미생물을 혼합 배양하든지 아니면 두 종류의 미생물이 공존하는 미생물 군집(슬러지)을 이용하는 것이다(Figure 4).

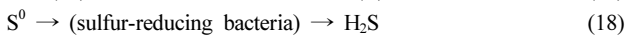
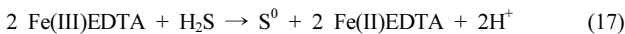
일부 탈질반응조의 군집 중에는 NO의 N₂로의 환원과 Fe(III)의 환원이 동시에 일어나는 경우도 있을 수 있는데 이런 경우 두 가지의 환원 반응은 서로 다른 미생물 군에 의하여 일어나게 된다. 한 예로 탈질에 의하여 Fe(II)EDTA를 이용한 NO 제거를 수행할 때 탈질미생물 군집구조를 분석한 결과에 의하면[67], NO의 환원은 탈질박테리아인 *Bacillus azotoformans*에 의하여, Fe(III)의 환원은 철환원 미생물인 *Defferibacteres*에 의하여 이루어졌다. 한편 Jing 등[68]은 호기성 활성 슬러지 시스템에서도 중속영양(heterotroph) 박테리아이면서 상기와 같은 조합이 존재할 수 있었는데 NO의 환원은 *Pseudomonas* 중에 의하여, 그리고 Fe(III)의 환원은 *Klebsiella*에 의하여 동시에 가능함을 보고하였다.

Maas 등[66]은 지표수의 질산성 질소 제거용 유동상 생물반응기의 슬러지를 이용하여 Fe(II)EDTA 존재 하에 NO 제거를 수행할 때, 일군의 탈질미생물에 의하여 NO는 N₂로 환원되면서 다른 박테리아 군에 의하여 Fe(III)EDTA가 Fe(II)EDTA로 환원됨을 이용하였다. 이 때 철의 환원을 위해서는 다음 식과 같이 에탄올 등 유기탄소를 공급하였다.



또한 제지 및 펄프 폐수처리에서의 혐기소화에 이용되는 UASB (up-flow anaerobic sludge blanket) 공정의 혐기성 슬러지에서 NO의 환원과 Fe(III)의 환원이 동시에 가능하였다[69].

또 다른 방법으로 탈질박테리아와 함께 황환원 박테리아를 혼합배양함으로써 탈질박테리아가 NO를 N₂로 환원하는 동안 Fe(III)와 S²⁻ 사이의 전자 이동에 의하여 Fe(II)를 환원 재생시키고 S²⁻의 산화 결과로 생성된 S⁰는 황환원박테리아에 의하여 다시 H₂S로 전환시키는 순환시스템도 가능하다[67,69,70].



4.2. 미세조류 공정

Fe(II)EDTA 등의 가용화제를 이용한 NO의 용해와 미세조류에 의한 질소원으로써의 섭취 고정이 연계된 공정을 AlgDeNOx 공정이 라고 한다[58,59,71]. 녹조류, 규조류, 남조류 등의 미세조류는 CO₂를 탄소원으로, 또한 NOx와 같은 무기질소는 질소원으로 섭취하여 미세조류의 biomass로 고정하므로 CO₂와 NOx가 공존하는 연소배가스를 직접 배양 반응기에 공급하여 동시 처리가 가능하다. 또한 광독립 영양 요구주이므로 가시광선의 투과가 충분히 이루어지는 조건에서는 에너지원으로써 추가의 유기탄소 공급이 요구되지 않는다.

Jin 등[58]에 의하면 *Scenedesmus*와 같은 녹조류를 배양하는 광생물반응기에서, 다른 탄소원과 질소원이 제한된 경우, CO₂와 NO를 연속 공급할 때 배양액 중에 Fe(II)EDTA가 존재하는 조건에서 그렇지 않은 경우에 비하여 NO 제거율이 크게 증가하였다. 이는 NO(g)가 Fe(II)EDTA의 역할로 가용화되었기 때문이며, 가용화된 NO가 미세조류에 의하여 질소원으로 섭취 고정되었다는 증거로써 Fe(II)EDTA 존재 하에 높은 세포 성장속도를 얻을 수 있었다(Figure 5).

이러한 미세조류 시스템의 또 한가지 특징은 광합성에 의해서 지속적으로 O₂가 발생함에도 불구하고 Fe(II)가 Fe(III)로 완전히 산화되지

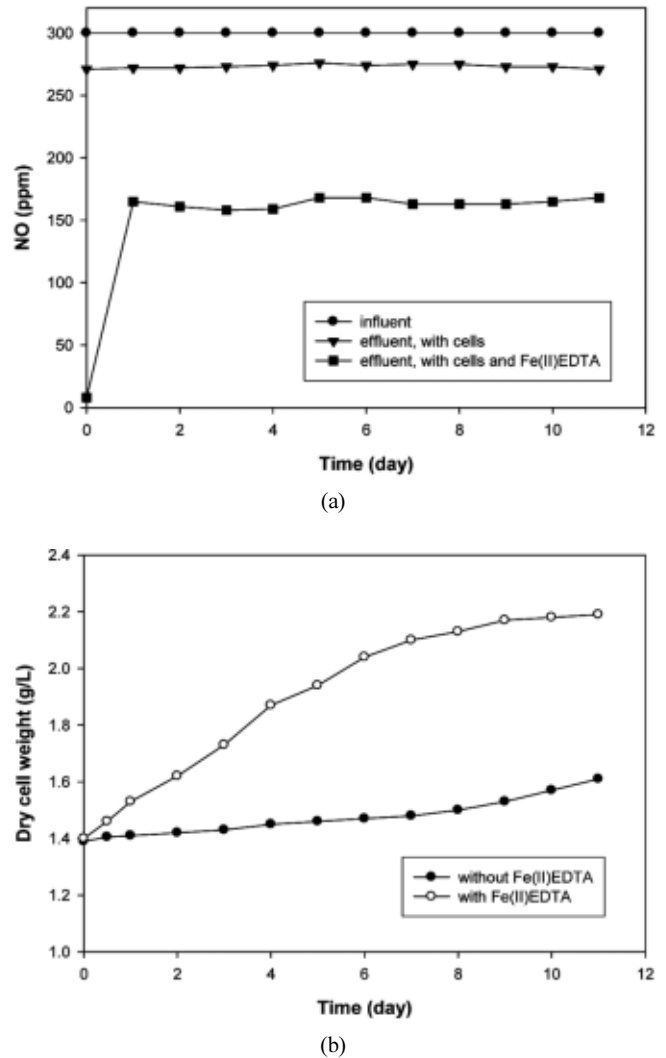


Figure 5. NO removal (a) and cell growth (b) with and without Fe(II)EDTA in photoautotrophic cultivation of *Scenedesmus* cells[58].

않을 수 있다는 점이다. 소량의 용존 산소는 NO의 NO₂나 NO₃로의 용해 이온화하는데 어느 정도 기여하지만, 전술한 바와 같이 과량의 O₂는 Fe(III)로 산화를 촉진하여 NO 포집능력을 감소시키게 된다 [61,65]. 박테리아 시스템에서는 단일 탈질 미생물로는 NO의 환원과 Fe(III)의 환원이 동시에 이루어지지 않기 때문에 두 가지 이상의 다른 미생물 군을 혼합배양하는 방향으로 이를 극복하였다[66-70].

Santiago 등[59,71]의 연구에 의하면 *Scenedesmus*를 포함한 적어도 일부 미세조류 중에서는 세포 성장과 연계되어 자체적인 생화학 반응이나 우호적인 산화환원 전위의 형성으로 Fe(III)가 Fe(II)로 환원 재생되는 소위 자체적 환원(auto-reduction) 기작이 존재할 수 있음을 보고하였다[59,71]. 이의 근거로 미세조류에 의한 NO 제거 과정 중에 Fe(II)와 Fe(III) 함량이 일정 비율로 유지됨을 들 수 있는데, 이는 둘 사이에 가역적인 평형관계가 이루어짐을 의미한다. 따라서 미세조류 시스템에서는 Fe(II)EDTA 대신 Fe(III)EDTA를 투입하여 NO 제거를 시작하여도 초기에는 NO 제거율이 저조하지만 시간이 흐름에 따라 어느 수준까지의 NO 제거능에 도달하게 된다(Figure 6).

한편 Fe(II)EDTA 존재시 장기간 NO 제거를 수행할 때 배양시간이 경과함에 따라 EDTA 함량이 점진적으로 감소하게 되는데, 이는 미세

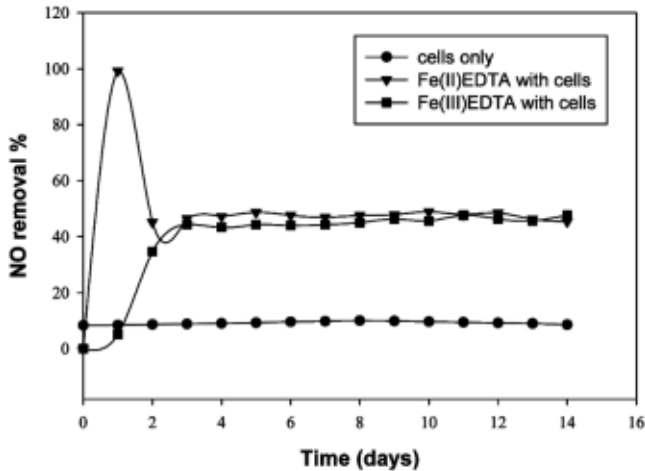


Figure 6. NO removal depending upon the presence of Fe(II)EDTA and Fe(III)EDTA[59].

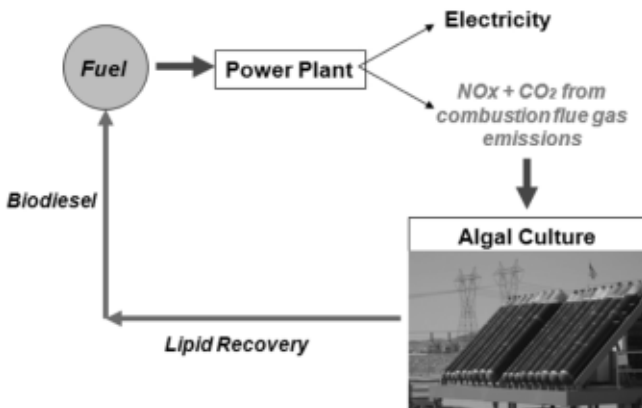


Figure 7. Concept of CCCM using photosynthetic microalgae and its application to flue gas treatment.

조류에 의한 EDTA의 생분해에 기인하거나 광생물반응기에서 장시간 빛에 노출될 때 EDTA 배위 활성이 손실되기 때문으로 사료된다 [72,73]. 따라서 장시간 NO 제거를 수행할 때에는 주기적으로 EDTA의 보충이 필요하다. 0.3 vvm의 배가스 공급 조건에서 5 mM Fe(II)EDTA 존재하에 *Scenedesmus*를 세포건조중량 2.5~3.0 g/L 범위로 유지하면서 주기적으로 EDTA를 보충해 줌으로써 70일 이상 장기간 95% 이상의 NO 제거 운전이 가능하였다[59].

장기적 NO 제거 시 적정 배양 농도를 유지하기 위하여 NO 제거로 생산되는 미세조류의 잉여 바이오매스를 일정량씩 주기적으로 인발(withdrawing)하게 되는데, 인발된 세포는 NO 공급이 중단된 상태에서 곧 질소원 제한 조건이 심화되므로, 적절한 pre-harvest incubation 조건을 거치면 세포내 지질 축적 향상을 유도할 수 있다[71,74]. 즉, CO₂와 NOx가 포함된 배가스 처리와 바이오디젤용 지질 생산을 곧바로 연계하여 잉여 바이오매스를 재활용할 수 있다. 미세조류의 지질은 에스테르화 반응을 거쳐 바이오디젤을 생산할 수 있다. 이와 같이 광합성 미세조류를 사용하는 것이 현재로는 배가스 중 CO₂와 NOx의 고정, 지질 축적에 이은 바이오디젤의 생산, 연소시스템의 연료로 재활용의 순서로 Figure 7과 같은 CCCM (closed cycle carbon management)을 이룰 수 있는 유일한 수단으로 여겨지고 있다.

5. 결 론

연소 배가스 중의 NOx 성분을 생물학적으로 제거하는 공정의 실용화를 위해서는 미생물을 배양하는 생물반응기 수용액 배지 내에 NOx의 주성분인 NO의 용해도를 증가시켜 해당 미생물에 의한 분해속도를 높여야 한다. 이를 위해서 화학적 흡수 스크리빙에 사용되는 Fe(II)EDTA가 NO에 대한 포집 능력과 생물학적 상용성이 우수하다.

탈질 미생물을 이용한 공정에서는 Fe(II)-NO-EDTA 형태로 가용화된 NO를 이화적 환원작용에 의하여 N₂로 제거하는 것이 가능하나, 산화된 Fe(III)를 Fe(II)로 환원 재생하기 위해서는 탈질 미생물 이외 철 환원 능력이 있는 다른 미생물 군과의 연계가 필요하다. 또한 이러한 박테리아 혼합배양 시스템에서는 독립영양 미생물이 관여하는 경우가 많으므로 별도의 유기 탄소를 에너지원으로 공급해야 하는 것이 일반적이다.

광합성을 하는 미세조류의 경우에는 탈질 박테리아와는 달리 Fe(II)EDTA에 결합된 상태에서부터 NO를 질소원으로 섭취하여 바이오매스로 고정하는 차이가 있다. 탄소동화작용의 기질로 CO₂를 이용하므로 별도의 유기탄소 없이 CO₂와 NOx가 공존하는 배가스를 배양액에 공급하여 직접 동시 제거가 가능하다. 또한 일부 미세조류는 산화된 Fe(III)를 자체적 환원기작에 의하여 일정 비율 Fe(II)로 환원 재생시키는 능력이 있으므로 별도의 철환원 미생물의 조합 없이 미세조류만의 순수배양으로 NOx 제거가 가능한 장점이 있다.

특히 NOx 제거 과정에서 성장한 미세조류 바이오매스에서 NOx 공급을 중단하고 질소 제한 조건을 유지함으로써 세포 내 지질의 축적을 유도할 수 있으므로, 미세조류에 의한 배가스 처리 시스템은 더욱 연구개발 및 실용화 노력을 거친다면 궁극적으로 CO₂와 NOx의 동시 고정, 지질 축적에 이은 바이오디젤의 생산, 연소시스템의 연료로 재활용의 순서로 CCCM (closed cycle carbon management)이 가능한 방향으로 발전할 수 있다.

감 사

본 연구는 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원으로 수행되었습니다(KRF 2006-311-D00131).

참 고 문 헌

1. NIER, National Air Pollutants Emission 2007, 11-1480523-000198-10, Ministry of Environment, Korea (2009).
2. B. Ramachandran, R. G. Herman, S. Choi, H. G. Stenger, C. E. Lyman, and J. W. Sale, *Catal. Today*, **55**, 281 (2000).
3. A. Fritz and V. Pitchon, *Appl. Cat.*, **B13**, 1 (1997).
4. H. Bosch and F. Janssen, *Catal. Today*, **2**, 369 (1988).
5. T. Kurvits and T. Marta, *Environ. Pollut.*, **102**, 187 (1998).
6. Y. Jin, M. C. Veiga, and C. Kennes, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **80**, 483 (2005).
7. M. Bradford, R. Grover, and P. Paul, *Chem. Eng. Prog.*, **98**, 42 (2002).
8. J. O. L. Wendt, W. P. Linak, and P. W. Srivastava, *AIChE J.*, **47**, 2603 (2001).
9. M. Bradford, R. Grover, and P. Paul, *Chem. Eng. Prog.*, **98**, 38 (2002).
10. M. H. Thieme, H. Mark, and W. C. Troglor, *Science*, **251**, 932 (1991).

11. C. Kroeze, *Sci. Total Environ.*, **143**, 193 (1994).
12. A. Shimizu, K. Tanaka, and M. Fujimori, *Chemosphere GCS*, **2**, 425 (2000).
13. B. B. Sundareshan, C. I. Harding, F. P. May, and E. R. Hendrickson, *Environ. Sci. Technol.*, **1**, 151 (1967).
14. Z. Guo, Y. Xie, I. Hong, and J. Kim, *Energy Conv. Manag.*, **42**, 2005 (2001).
15. N. W. Cani and I. O. Y. Lin, *Catal. Today*, **63**, 133 (2000).
16. C. B. Wang, T. F. Yeh, and H. K. Lin, *J. Hazard. Mater.*, **92**, 241 (2002).
17. H. Chu, T. W. Chien, and B. W. Twu, *J. Hazard. Mater.*, **84**, 241 (2001).
18. E. Tzimas, A. Mercier, C. C. Cormos, and S. D. Peteves, *Energy Pol.*, **35**, 3991 (2007).
19. B. R. Deshwal, D. S. Jin, S. H. Lee, S. H. Moon, J. H. Jung, and H. K. Lee, *J. Hazard. Mater.*, **150**, 649 (2008).
20. Y. Hishinuma, R. Kaji, H. Akimoto, F. Katajima, T. Mori, T. Kamo, Y. Arikawa, and S. Nozawa, *Bul. Chem. Soc. Jap.*, **52**, 2863 (1979).
21. V. Zang, M. Kotowski, and R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, **27**, 3279 (1988).
22. V. Zang, M. Kotowski, and R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, **29**, 1705 (1990).
23. J. F. Demmink, I. C. F. van Gils, and A. A. C. M. Beenackers, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4914 (1997).
24. M. S. Chou and J. H. Lin, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **50**, 502 (2000).
25. M. Könneke, A. E. Bernhard, J. R. de la Torre, C. B. Walker, J. B. Waterbury, and D. A. Stahl, *Nature*, **437**, 543 (2005).
26. C. A. Francis, J. M. Beman, and M. M. M. Kuypers, *ISME J.*, **1**, 19 (2007).
27. T. Lukow and H. Diekmann, *Biotechnol. Lett.*, **19**, 1157 (1997).
28. M. Yani, M. Hirai, and M. Shoda, *Environ. Technol.*, **21**, 1199 (2000).
29. N. J. Kim, M. Hirai, and M. Shoda, *J. Hazard. Mater.*, **72**, 77 (2000).
30. K. Okuno, M. Hirai, M. Sugiyama, K. Haruta, and M. Shoda, *Biotechnol. Lett.*, **22**, 77 (2000).
31. K. N. Min, S. J. Ergas, and J. M. Harrison, *Environ. Eng. Sci.*, **19**, 575 (2002).
32. I. Kalkowski and R. Conrad, *FEMS Microbiol. Lett.*, **82**, 107 (1991).
33. R. Shanmugasundram, C. M. Lee, and K. L. Sublette, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **39**, 727 (1993).
34. R. W. Ye, B. A. Averill, and J. M. Tiedje, *Appl. Environ. Microbiol.*, **60**, 1053 (1994).
35. W. G. Zumft, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **61**, 533 (1997).
36. J. R. Woertz, K. A. Kinney, and P. J. Szanislo, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **51**, 895 (2001).
37. K. H. Lee and K. L. Sublette, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **24**, 441 (1990).
38. K. H. Lee and K. L. Sublette, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **28**, 623 (1991).
39. B. N. Dasu, V. Deshmane, R. Shanmugasundram, C. M. Lee, and K. L. Sublette, *Fuel*, **72**, 1705 (1993).
40. W. T. Potter, J. Cho, and K. L. Sublette, *Fuel Process. Technol.*, **40**, 355 (1994).
41. W. T. Potter, U. Le, S. Ronda, J. G. Cho, R. Shanmugasundram, A. Chirkis, and K. L. Sublette, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **51**, 771 (1995).
42. P. Arvidsson, K. Nilsson, H. Hakanson, and B. Mattiasson, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **49**, 677 (1998).
43. B. D. Lee, W. A. Apel, and W. A. Smith, *Environ. Prog.*, **20**, 157 (2001).
44. K. T. Klasson and B. H. Davison, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **91**, 205 (2001).
45. W. P. Flanagan, W. A. Apel, J. M. Barnes, and B. D. Lee, *Fuel*, **81**, 1953 (2002).
46. H. Matsumoto, A. Hamasaki, N. Sioji, and Y. Ikuta, *J. Chem. Eng. Jap.*, **30**, 620 (1997).
47. J. H. Lee, J. S. Lee, C. S. Shin, S. C. Park, and S. W. Kim, *J. Microbiol. Biotechnol.*, **10**, 338 (2000).
48. K. Miyamoto, H. Nagase, and K. Hirata, *Photosynthetic Microorganisms in Environmental Biotechnology*, ed. H. Kojima and Y. K. Lee, 87, Springer-Verlag (2001).
49. J. S. Lee, D. K. Kim, J. P. Lee, S. H. Park, J. H. Koh, and S. J. Ohh, *J. Microbiol. Biotechnol.*, **11**, 772 (2001).
50. Y. Chisti, *TIB*, **26**, 126 (2007).
51. S. Hossain, A. Salleh, A. N. Boyce, P. Chowdhury, and M. Naqiuddin, *Am. J. Biochem. Biotechnol.*, **4**, 250 (2008).
52. M. Negoro, N. Shioji, K. Mitamoto, and Y. Miura, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **28**, 877 (1991).
53. K. I. Yoshihara, H. Nagase, K. Eguchi, K. Hirata, and K. Miyamoto, *J. Ferment. Bioeng.*, **82**, 351 (1996).
54. H. Nagase, K. Yoshihara, K. Eguchi, Y. Yokota, R. Matsui, K. Hirata, and K. Miyamoto, *J. Ferment. Bioeng.*, **83**, 461 (1997).
55. H. Nagase, K. Eguchi, K. Yoshihara, K. Hirata, and K. Miyamoto, *J. Ferment. Bioeng.*, **86**, 421 (1998).
56. H. Nagase, K. Yoshihara, K. Eguchi, Y. Okamoto, S. Murasaki, R. Yamashita, K. Hirata, and K. Miyamoto, *Biochem. Eng. J.*, **7**, 241 (2001).
57. J. Doucha, F. Straka, and K. Livansky, *J. Appl. Phycol.*, **17**, 403 (2005).
58. H. F. Jin, D. Santiago, J. Park, and K. Lee, *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, **13**, 48 (2008).
59. D. Santiago, H. F. Jin, and K. Lee, *Process Biochem.*, doi:10.1016/j.procbio.2010.04.003 (2010).
60. J. Hofele, D. van Velzen, H. Langenkamp, and K. Schaber, *Chem. Eng. Proc.*, **35**, 295 (1996).
61. Y. Shi, D. Littlejohn, and S. G. Chang, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3371 (1996).
62. Y. Shi, H. Wang, and S. G. Chang, *Environ. Prog.*, **16**, 201 (1997).
63. B. Cetinkaya, R. K. Sahlin, W. R. Abma, H. Dijkman, S. F. Meyer, and S. M. Kampeter, *Hydrocarb. Proc.*, **79**, 55 (2000).
64. R. Kumaraswamy, G. Muyzer, J. G. Kuenen, and M. C. M. van Loosdrecht, *Water Sci. Technol.*, **50**, 9 (2004).
65. P. van der Maas, T. van de Sandt, B. Klapwijk, and P. Lens, *Biotechnol. Prog.*, **19**, 1323 (2003).
66. P. van der Maas, L. Harmsen, S. Weelink, B. Klapwijk, and P. Lens, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **79**, 835 (2004).
67. R. Kumaraswamy, U. van Dongen, J. G. Kuenen, W. Abma, M. C. M. van Loosdrecht, and G. Muyzer, *Appl. Environ. Microbiol.*, **71**, 6345 (2005).
68. G. H. Jing, W. Li, Y. Shi, B. Y. Ma, and T. E. Tan, *J. Zhejiang Univ. Sci.*, **5**, 432 (2004).

69. P. van der Maas, P. van den Bosch, B. Klapwijk, and P. Lens, *Biotechnol. Bioeng.*, **90**, 433 (2005).
70. P. van der Maas, P. van den Brink, S. Utomo, B. Klapwijk, and P. Lens, *Biotechnol. Bioeng.*, **94**, 576 (2006).
71. D. E. O. Santiago, MS Thesis, Myongji University, Yongin, Korea (2010).
72. H. B. Lockhart and R. V. Blakeley, *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 1035 (1975).
73. S. Metsarinne, P. Rantanen, R. Aksela, and T. Tuhkanen, *Chemosphere*, **55**, 379 (2004).
74. K. Lee, 41th KSIEC Meeting, 1LE-3, Busan, Korea (2010).