

Biofilter를 이용한 에틸렌 분해 Degradation of Ethylene by a Biofilter

김 종 오

목포대학교 환경교육과

(2000년 11월 24일 접수, 2001년 3월 12일 채택)

Jong O Kim

Department of Environmental Education, Mokpo National University

(Received 24 November 2000; accepted 12 March 2001)

Abstract

The objective of this study was to investigate the biodegradation of ethylene in a biofilter inoculated with ethylene-oxidizing microorganisms. The biofilter performance was monitored in terms of ethylene removal efficiency and carbon dioxide production. The biofilter was capable of achieving the ethylene removal efficiency as much as 100% at a residence time of 14 min and an inlet concentration of 290 ppm. Under the same conditions, carbon dioxide with a concentration of up to 546 ppm was produced. It was found that carbon dioxide was produced at a rate of 87 mg/day, which corresponded to a volume of 0.05 L/day. Observable features of the ethylene-oxidizing microorganisms, meaning microbial activity occurrence in the biofilter, were investigated with the microscopy analysis.

Key words : activated carbon, ethylene, degradation, filter media, biofilter

1. 서 론

정유 및 석유화학 산업단지는 대규모 석유화학제품을 생산하는 공정으로 이루어져 있어 VOCs (Volatile Organic Compounds)의 배출이 주변 생활 환경에 심각한 영향을 주고 있다. VOCs는 낮은 끓는점과 높은 휘발성의 특성에 의해 대기 중에 방출되어 악취 문제와 광화학 반응에 의해 O₃의 농도를 증가시켜 환경문제를 심화시키고 있다.

에틸렌은 석유화학 공장에서 대량 배출되는 VOCs 중의 하나인데 에틸렌은 식물의 생장에 영향을 주고 노화현상을 일으킨다(Abeles, 1982). 각 식물에 미치는 에틸렌의 초기농도는 다르나 1 ppm 이상일 경우 영향을 주는 것으로 알려져 있다(Freedman and Herz, 1996). 에틸렌은 용해도가 낮고 증기압이 매우 높아 상온에서 기체인 특성을 가지고 있으며 다른 기체에 비해 Henry's Constant도 수십 배 크다. 그리고 에틸렌은 흡착도 잘 되지 않는 화합물로 알려져 있어 처리에 어려움이 있다.

본 연구에서는 석유화학 공장에서 발생하는 에틸렌의 효율적인 제어 및 관리를 위해서 생물학적 처리기술인 Biofilter를 도입하고자 한다. VOCs를 제

* Corresponding author

Tel : +82-(0)61-450-2782,

E-mail : jongokim@chungkye.mokpo.ac.kr

거시하기 위하여 물리적 처리법(흡수, 흡착), 화학적 처리법(촉매산화), 생물학적 처리법(Biofilter)이 이용되고 있다. 흡수와 흡착은 2차 오염물질을 유발하여 재처리해야하며, 흡착에서는 빈번한 흡착제의 교환으로 많은 처리비용이 요구된다. 화학적 처리기술인 촉매산화나 소각은 처리비용과 유해한 화합물의 사용 때문에 문제가 되고 있다(Ottengraf, 1986). 물리 화학적 처리방법과 비교하여 친환경적인 생물학적 처리법중의 하나인 Biofilter는 처리효율이 높으면서 경제성 등의 장점으로 미국과 유럽에서는 1970년부터 연구가 활발하게 진행중이다(Bohn and Bohn, 1999). 초기에는 주로 토양과 퇴비를 여재로 한 약취제거용으로 사용되었으나 난분해성인 트리클로로 에틸렌과 같은 염소 유기화합물의 처리에도 뛰어난 효율을 보이고 있다(Speitel and McLay, 1993). 또한 이 공법은 에너지 소모량이 적고 유지관리비도 적게 소모되어 경제적으로 상당한 이점을 갖고 있다(Leson and Winer, 1991). Kleinheinz, G. *et al.* (1999)은 기존의 Biofilter 공정의 문제점을 종합적으로 분석하여 제2세대 개념을 도입하여 더욱 향상된 운전 조건을 제시하였다. 농도가 낮고 배출량이 많은 배기가스중의 VOCs 및 악취를 처리하는데 매우 경제적이며 효과적인 것으로 보고되어 혁신적인 처리공법으로 인식되고 있으나, 국내에서는 외국에 비해 연구나 현장설치가 미미한 상태이다. Kim (1997)은 생물학적 분해가 쉽지 않은 트리클로로 에틸렌과 테트라클로로 에틸렌의 제거를 위해 페놀 산화 미생물을 이용하여 분해성에 관한 연구를 발표하였다. 임재신 등(1998)은 다공성 세라믹을 여재로 Biofilter기술을 이용하여 톨루엔 가스 제거를 소개하였다.

본 연구에서는 Batch 연구에서 미생물의 에틸렌의 생분해성을, Biofilter 연구로는 에틸렌의 처리를 위해 활성탄과 슬러지 혼합 여재를 이용한 처리효율 실험을 유입농도 또는 체류시간 변화에 따른 운전 결과로 나타내었다. 활성탄은 지금까지 흡착공정에 적용되어 오염물질을 제거하는 기술에 이용되었으나 많은 연구에서 여재의 우수성이 밝혀져 하나의 Biofilter 여재로 사용되고 있다. 퇴비와 활성탄을 여재로서 비교해 볼 경우 활성탄은 부패가 되지 않아 침하방지와 교체시간이 길고 다공성이어서 표면적이 큰 것이 장점으로 알려져 최근에 많이 사용되

고 있으며 난분해성 화합물 제거에 적합한 것으로 연구되었다. 그리고 CO₂와 SEM 분석을 통하여 Biofilter내에서 미생물 성장을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1 Batch 연구

Batch 연구에서는 하수처리장의 1차 침전지나 유입수에서 수거한 하수 미생물을 사용하여 에틸렌에 적합한 미생물을 배양하였다. 하수처리장에서 수거한 미생물의 배양하기 위하여 배양기를 Acrylic으로 H = 49.8 cm, D = 29.2 cm의 크기로 제작하였다. 초기에는 미생물 배양기내에서 Glucose를 기질로 영양소와 같이 주입한 후 점점 에틸렌의 주입량을 증가시켰다. 기체상태 에틸렌의 적응성 실험에서는 이미 배양된 에틸렌 산화 미생물에 의한 생분해 실험을 실시하였다. 미생물 배양에 필요한 영양소 조제를 표 1과 같이 조제하여 미생물 성장을 위하여 Masterflex 펌프를 이용하여 주입하였다. 에틸렌의 분해실험은 각 시간에 따라 Mininert 밸브가 달린 40 mL Screw cap vial (Supelco, USA)에 25 mL의 에틸렌 산화 미생물을 주입한 후 32~33°C, 220 rpm 조건에서 교반 배양기(Vision Scientific)에 혼합한 후 생분해성을 조사하였다.

그리고, 다른 조건에서 에틸렌의 분해실험을 하기 위하여 두 개의 250 mL 갈색병을 준비하여 각각 초순수 증류수와 에틸렌 산화 미생물을 넣은 후 500 ppm의 에틸렌을 주입한 후 배양기에서 상온, 220 rpm의 속도로 혼합한 후 배양 시간에 따라 생분해

Table 1. Composition and concentration of a nutrient solution.

Composition	Concentration (mg/L)
NaH ₂ PO ₄	50
KH ₂ PO ₄	85
K ₂ HPO ₄	165.6
NH ₄ Cl	100
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.1
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.12
MnSO ₄ ·H ₂ O	0.036
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.03
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.01
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.1
Yeast Extract	0.5

성을 측정하였다.

2.2 Biofilter 연구

Biofilter를 운전하는데 있어서 여재의 종류, 미생물의 선정, 온도, 습도, pH, 영양소 등이 중요한 요소이다. 각 Biofilter 내부에서 미생물이 잘 성장할 수 있도록 충분한 영양소가 공급되었으며, 온도는 20~40°C, 함수비는 40~60% (질량기준), pH는 6~8로 최적조건으로 운전하였다. 초기에는 Biofilter내의 여재에 미생물 성장을 돕기 위해 충분한 영양소, 함수비, 온도, pH를 유지하였다. 그리고 미생물의 성장과 에틸렌 분해를 확인한 후 에틸렌 가스를 유입시켰다. 미생물의 성장을 위해서는 수분과 온도를 측정하여 적절하게 유지시키고, 에틸렌의 분해율, 배출가스중 CO₂농도 측정과 SEM에 의한 미생물 존재여부를 점검하였다.

그림 1과 같은 Biofilter를 제작하여 에틸렌 처리

를 위한 반응조로 사용하였고 연결된 Tubing과 Fitting은 테프론과 스테인리스 스틸을 사용하였다. Biofilter는 가스 실린더 농도가 100~500 ppm가 되게 가스제조회사에 주문한 후 Mass Flow Controller로 유량을 조절한 하여 Biofilter에 직접 유입시켰다. Biofilter의 여재는 활성탄과 하수 슬러지를 무게를 측정한 후 혼합하여 채웠다. 활성탄과 하수 처리장에서 탈수된 하수 슬러지 무게는 각각 300 g과 50 g이었다. 입상 활성탄은 신기화학에서 구입하였다. 물리적 성질은 표 2와 같고 채우기 전에 8과 32

Table 2. Physical properties of activated carbon.

Surface area (m ² /g)	900~1100
Iodine No. (mg/g)	900~1100
Bulk density (g/cc)	0.4~0.5
Mesh aize	8×32
Hardness (%)	90 Minimum

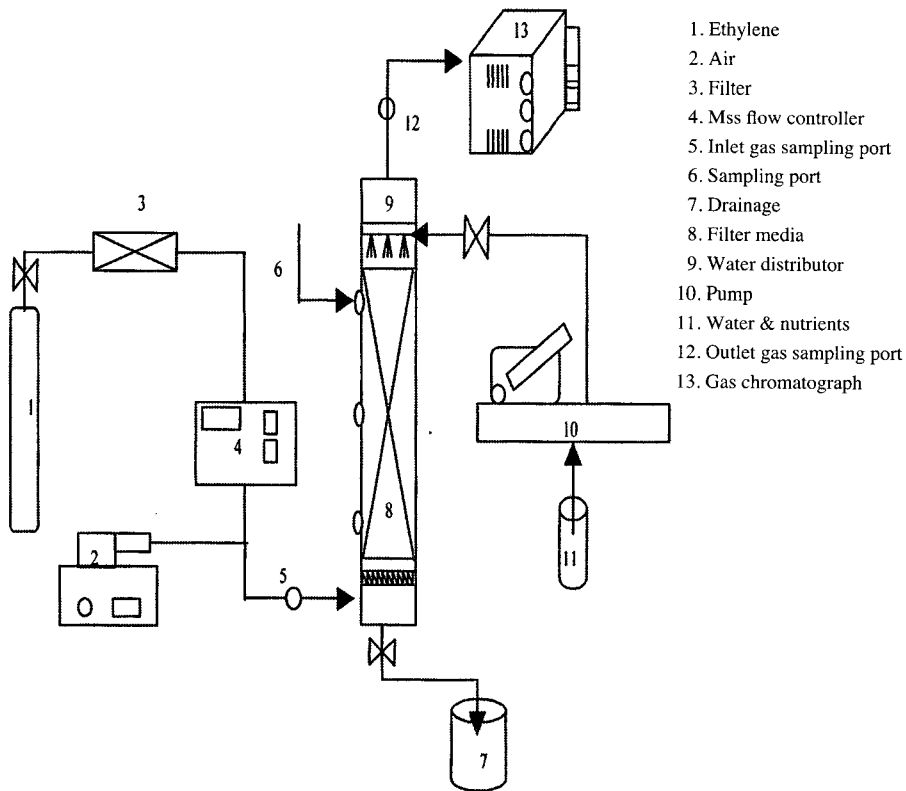


Fig. 1. A schematic diagram of biofilter.

Mesh 사이 크기만 체 분석한 후 물로 씻어 건조시켰다. 그리고, 에틸렌만으로 적응된 에틸렌 산화 미생물을 성장하게 배양기에서 충분히 자라게 한 후 혼합 여재와 잘 섞은 후 각각의 Biofilter에 넣었다.

2.3 분석방법

입구 및 출구 에틸렌 농도는 GC (Shimadzu, 14A, Japan)로 분석하였다. 에틸렌은 1 mL Pressure-Lok 주사기 (Baton Rouge, USA)에 기체 시료를 채취하여 직접 주입하였다. 에틸렌과 CO₂의 분석조건은 Porapak-Q column을 GC에 설치하여 오븐, 주입기, 검출기 온도를 90°C, 120°C, 100°C로 하였고 운반 기체는 헬륨이며 유량은 20 mL/min이며 시료 주입량은 1 mL이었다.

SEM 분석 (Hitachi Koki HCP-2, Japan)을 위해서 Biofilter의 채취구에서 활성탄을 채취한 후 분석 전에 다음과 같이 전처리를 하였다. 시료는 먼저 2.5% Glutaraldehyde와 0.1-M Sodium phosphate에 2시간 고정 한 후 에탄올에 의해 탈수시킨 다음 CO₂ 기체에 의해 건조시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Batch 연구

먼저 40 mL Vial에서 에틸렌 산화 미생물에 의한 에틸렌 생분해성을 그림 2에 나타내었다. 실험 시작 전의 Vial내에 미생물이 있을 경우와 없을 경우 (Control)의 에틸렌 농도는 각각 93 ppm, 76 ppm 이었다. 미생물이 존재하지 않는 상태에서는 실험기간 동안 에틸렌 농도변화 없이 일정하였다. 그러나, 에틸렌 산화 미생물이 있는 Vial에서는 4시간 후 64 ppm이었고 10시간에는 23 ppm까지 감소하였고 그 이후는 거의 측정되지 않았다.

250 mL 갈색병 안의 초기 에틸렌 농도는 161 ppm이다. 그림 3은 에틸렌 산화 미생물이 존재 할 경우와 존재하지 않을 경우 에틸렌의 분해를 보여 주고 있는데 17시간 이후에는 50% 이상 생분해 되는 것을 알 수 있다. 미생물이 존재하지 않는 상태에서는 실험기간 동안 에틸렌 농도는 약 160 ppm으로 변화 없이 일정하였다. 그러나, 에틸렌 산화 미생물이 있는 병에서는 24시간동안 161 ppm에서 3.4

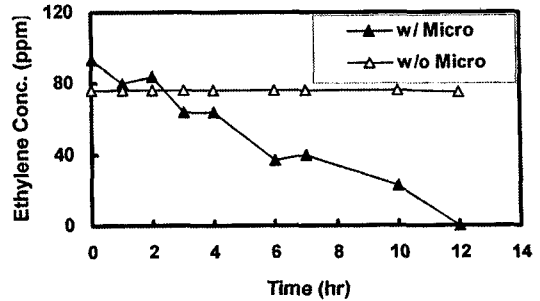


Fig. 2. Degradation of ethylene in 40 mL vial.

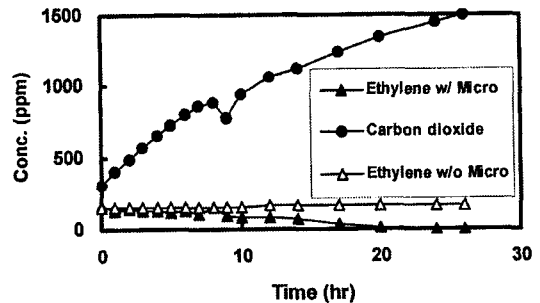


Fig. 3. Degradation of ethylene in 250 mL bottle.

ppm로 97.9% 감소하였다. 이에 따라 CO₂ 발생량은 초기에 304 ppm에서 점차 증가하여 1,452 ppm까지 되어 에틸렌이 생분해되고 있음을 보여 주고 있다. 여기서 측정된 CO₂는 에틸렌의 산화과정에서 발생된 것과 미생물의 내호흡에 의해서도 발생되는 것을 모두 합한 것이어서 정확하게 에틸렌 산화과정만의 CO₂는 산출하기 어려웠다.

3.2 Biofilter 연구

3.2.1 에틸렌 Biofilter 운전

에틸렌의 유입농도 변화에 따른 운전을 각각 약 4주 정도를 수행하였다. 유입농도 변화는 452 ppm, 290 ppm, 99 ppm으로 하였고 체류시간 (t)은 모두 14 분이였다. 그림 4는 입구농도가 452 ppm일 때 입구와 출구농도를 나타내고 있다. 운전결과, 출구농도는 에틸렌의 입구농도에 비해 큰 차이가 없는데 10~15% 정도로 낮은 제거 효율을 보이고 있다. 이는 에틸렌의 특성상 상온에서 기체로 존재하면서 흡수

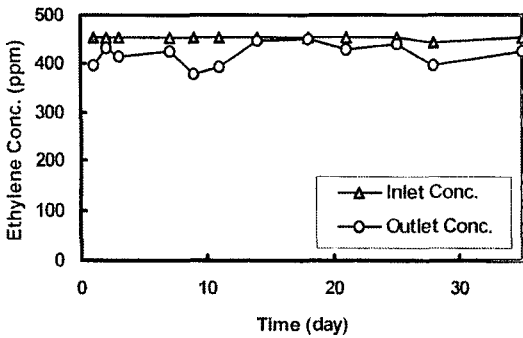


Fig. 4. Inlet and outlet conc. of ethylene (Inlet conc. = 452 ppm).

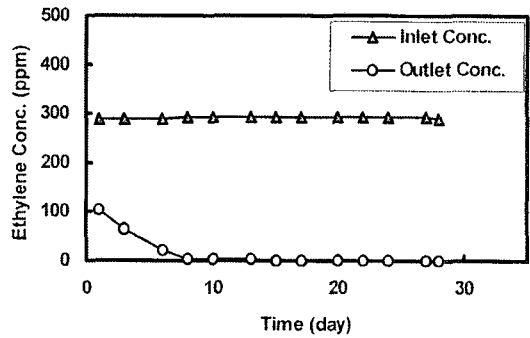


Fig. 6. Inlet and outlet conc. of ethylene (Inlet conc. = 290 ppm).

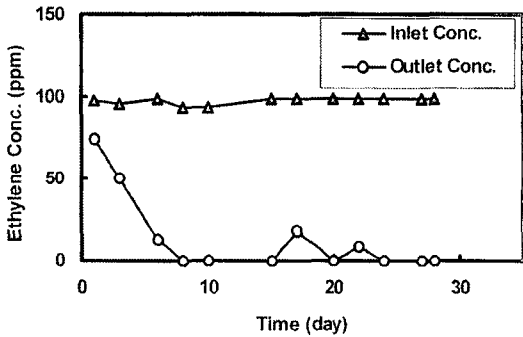


Fig. 5. Inlet and outlet conc. of ethylene (Inlet conc. = 99 ppm).

또는 흡착이 되지 않기 때문으로 생각된다. 에틸렌 산화 미생물에 의해서 생물학적 분해의 결과로 CO₂와 H₂O가 생성되는데 출구의 CO₂ 농도는 287~3,143 ppm이었다. 에틸렌의 처리효율은 분해가 잘 되지 않고 20% 미만을 나타내고 있어 다른 조건의 운전 필요성이 대두되어 먼저 입구농도를 변화시키기로 하였다.

입구농도 변화 뿐만 아니라 에틸렌 산화 미생물의 활성도 문제가 있다는 가정 하에 미생물 배양기에서 고농도 에틸렌을 주입하여 장기간 미생물을 배양시킨 후 Biofilter에 주입하였다.

입구농도가 452 ppm에서 낮은 효율 때문에 같은 체류시간에서 에틸렌 입구농도를 99 ppm으로 주입한 Biofilter의 운전을 4주 정도 하였으며 그 결과는 그림 5에 나타내었다. 초기에는 에틸렌이 높은 농도

를 보이나 점차 감소하여 6일에는 90% 이상 처리효율을 보이고 있으며 8일 이후부터는 100% 처리효율을 보이고 있다. 이는 에틸렌의 물리 화학적 특성상 높은 휘발성과 낮은 흡착율로 적응 기간이 필요하였으며 점점 처리효율이 증가하였다. 이 조건에서 100% 처리효율을 보여주어 Biofilter 운전에 의한 방지시설 설치 가능성을 보여주고 있다. 하지만 14분이라는 체류시간과 99 ppm이라는 저농도 문제점을 극복하는 것이 관건이어서 입구농도의 증가나 체류시간 감소하는 연구가 요구되었다. CO₂의 발생도 앞의 실험보다 훨씬 많았는데 최고 850 ppm까지 배출되었다가 점차 감소하는 경향을 보여 주었다. CO₂의 발생에 의해 에틸렌이 에틸렌 산화에 의해 생분해가 되고 있음을 의미한다.

다음에는 입구농도를 290 ppm으로 증가시켜 Biofilter 운전을 수행한 결과를 그림 6에 도시하였다. 그림에서와 같이, 15일 이후 출구 에틸렌농도는 0이었다. CO₂ 배출량은 409~611 ppm으로 거의 일정하게 배출되고 있었다. 평균 CO₂ 농도가 546 ppm에서 25°C와 1 atm 조건으로 질량 및 부피로 환산하면 하루 CO₂ 발생량은 각각 87 mg/day와 0.05 L/day로 계산되었다. 이와 같은 결과로 입구농도가 99~290 ppm일 경우 체류시간이 14분인 조건에서 운전 15일 이후에는 100% 처리가 되는 것으로 조사되었다. Elsgaard (1998)은 Strain RD-4 고정미생물을 Biofilter에 적용시켜 에틸렌 입구농도가 117 ppm 일 경우 99% 이상처리 효율을 보인 연구결과를 발표하였다. 본 연구는 순수 미생물이 아니면서 입구농도

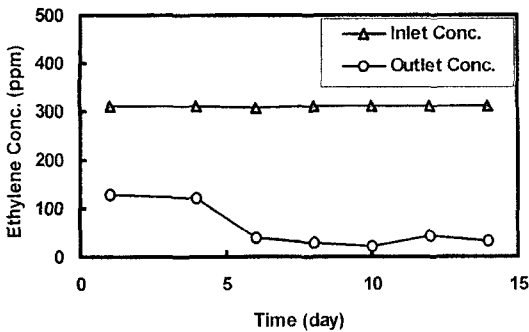


Fig. 7. Inlet and outlet conc. of ethylene at a residence time of 5 min.

가 117 ppm 보다 약 170 ppm 높은 조건에서 높은 처리효율을 보여 이러한 연구를 현장에 적용하였을 경우 훨씬 유리한 조건이 될 것으로 판단된다.

3. 2. 2 체류시간 변화에 의한 Biofilter 운전

체류시간을 14분에서 5분으로 감소시켜 Biofilter 운전을 수행한 결과를 그림 7에 나타내었다. 체류시간 감소는 현장에서 같은 Biofilter 크기에서 많은 유량을 처리 할 수 있다. 14일간 운전하는 동안 입구농도는 310 ppm이었으며 출구농도는 21~42 ppm으로 조사되었다. CO₂의 발생량은 350~480 ppm으로 일정하게 배출되어 생분해가 잘 되면서 운전되고 있음을 보여주었다. 이 조건에서 에틸렌 처리효율은 85~93%이었다. 체류시간 변화에 따른 Biofilter는 체류시간이 14분일 때와 비교해 보았을 경우, 5분의 체류시간에서도 높은 처리효율로 제거 할 수 있음을 발견하였다. 현장에서는 되도록 체류시간을 줄이는 것이 필요하므로 5분 정도에서 운전하여도 80% 이상 제거하며 운전할 수 있을 것으로 생각된다.

3. 2. 3 Biofilter 높이별 농도 분포

본 연구에서는 Biofilter에 Septum이 연결된 채취구를 설치하여 주사기를 직접 이용해 위치별로 에틸렌 농도를 측정 할 수 있게 하였다. 그림 8은 높이에 따른 에틸렌 농도 분포를 나타내고 있다. 입구에서 최고의 농도를 나타내고 출구에서 최저의 농도를 보이고 있다. 이는 Biofilter 내에서 생분해가 일어나 농도가 출구쪽에 가까울수록 감소하는 것을 알 수 있다. 많은 연구자 (Speitel Jr. and McLay,

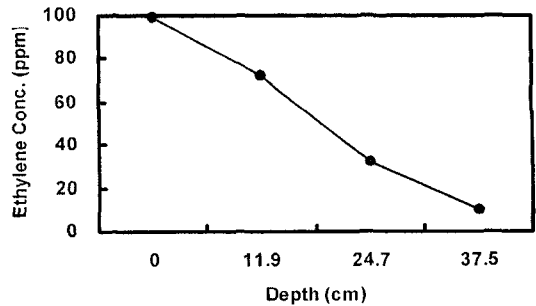


Fig. 8. Ethylene concentration profile according to Biofilter depth (Inlet conc. = 99 ppm).

1993; Ottengraf, 1986)는 높이에 따른 농도 분포를 Model화하여 예측하는 기법도 도입하는데 이는 현장에서 출구농도를 예측하는데 도움이 될 것으로 사료된다.고 있다. CO₂는 반대로 입구에서는 0 ppm이었으나 출구에서 높은 농도를 보였다.

에틸렌은 입구(0 cm)에서 99 ppm이었고 11.9 cm 높이에서는 72 ppm, 24.7 cm 높이에서는 32 ppm으로 감소하였고 출구에서는 10 ppm까지 떨어졌다. 이는 Biofilter 내에서 미생물에 의해 생분해가 일어나 농도가 출구에 가까울수록 감소하는 것을 알 수 있다. 입구에서 CO₂는 0 ppm이었으나, 11.9 cm와 24.7 cm 높이에서 CO₂는 각각 145 ppm, 449 ppm으로 감소하였고 출구에서는 731 ppm으로 점점 증가하는 경향을 보였다. 입구농도가 290 ppm일 경우 11.9 cm 높이에서는 96 ppm, 24.7 cm 높이와 출구에서는 0 ppm이었다. 입구에서 CO₂는 0 ppm이었으나 출구에서는 611 ppm으로 최고 농도를 보였다.

3. 2. 4 SEM 분석 결과

Scanning Electron Microscope (SEM) 분석은 Biofilter내의 미생물 성장 형태를 보여주는 중요한 단서가 된다. 각각의 Biofilter내 활성탄에 성장하는 미생물을 알아보기 위해 Biofilter 운전 2~3개월 후에 채취구에서 여재를 채취 한 후 전처리를 거쳐 CO₂로 건조시킨 후 사진을 촬영하였다. 그림 9(A)은 미생물이 존재하지 않는 활성탄을 보여 주고 있는데 다공성이 눈에 띄게 나타나 있다. 그림 9(B)는 에틸렌 산화 미생물이 Biofilter내에서 발견되었으며 미생물이 활성탄 표면에서 성장하는 모습을 보여주고 있다. 이와 같은 SEM 분석결과로 활성탄 표면과 다

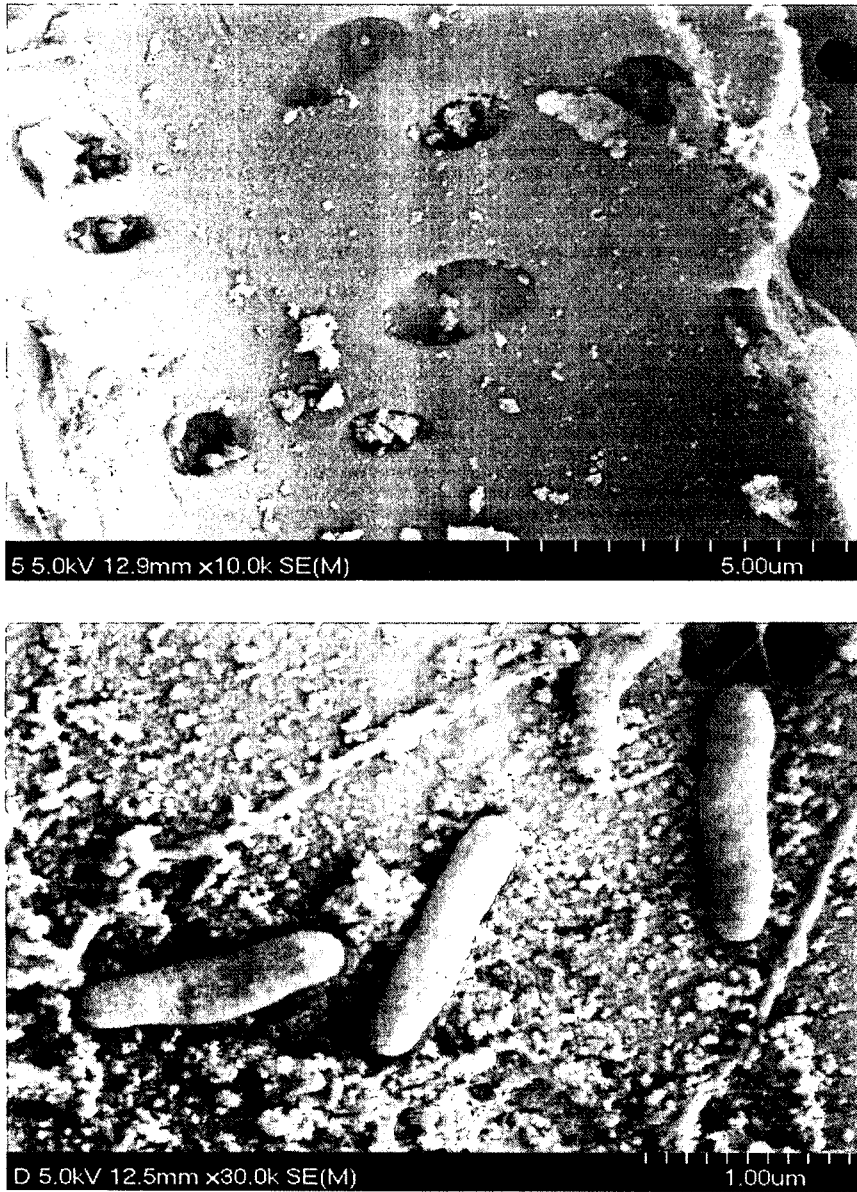


Fig. 9. (A) SEM of surface of activated carbon without microorganisms.
 (B) SEM of surface of activated carbon with ethylene-oxidizing microorganisms.

공성 내부에 미생물들이 성장하거나 부착에 적합한 것으로 조사되었고 많은 미생물이 성장하는 것을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 VOCs로서 에틸렌을 선택하여 Batch 및 Biofilter 연구를 수행하였다. 연구결과, 입구농도가 99~290 ppm에서 에틸렌을 100%까지 제

거되었는데 순수 미생물이 아닌 에틸렌 산화 미생물에서 높은 처리효율을 얻었다. 이는 현장에 적용하였을 경우 훨씬 유리한 조건이 될 것으로 판단된다. 에틸렌의 입구농도가 290 ppm일 경우, 11.9cm와 24.7cm 높이에서는 각각 96 ppm과 0 ppm이었다. 입구에서 CO₂는 0 ppm이었으나 출구에서 611 ppm으로 최고 농도를 보였다. 높이에 따른 농도 분포를 Model화하여 예측하는 기법을 수행할 경우 현장에서 농도를 예측하는데 도움이 될 것으로 생각된다.

SEM 분석결과, 에틸렌 산화 미생물이 Biofilter내의 활성탄 표면에서 성장하는 모습을 보여주고 있는데, 활성탄 표면과 다공성 내부에 미생물 성장과 부착에 적합한 것으로 조사되었다. 따라서, 석유화학 공장에서 발생하는 에틸렌 처리를 위해 Biofilter 여재로서 활성탄과 슬러지를 사용할 수 있어 폐자원의 재활용 기술의 근거가 될 수 있을 것으로 사료되며 혼합비에 대한 연구가 더욱 필요 할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 여수지역 환경기술개발센터 과제의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 이용한 Toluene 가스 제거, 한국대기보전학회지, 14(6), 599-606.
- Abeles, F.B. (1982) Ethylene as an air pollutant, Agric. For. Bulletin, 5, 4-12.
- Bohn, H.L. and K.H. Bohn (1999) Moisture in biofilters, Environmental Progress, 18(3), 156.
- Elsgaard, L. (1998) Ethylene removal by a biofilter with immobilized bacteria, Applied and Environmental Microbiology, 64(11), 4168-4173.
- Freedman, D.L. and S.D. Herz (1996) Use of ethylene and ethane as primary substrates for aerobic cometabolism of vinyl chloride, Water Environment Research, 68(3), 320-328.
- Kim, J.O. (1997) Gaseous TCE and PCE removal by an activated carbon biofilter, Bioprocess Engineering, 16(6), 331-338.
- Kleinheinz, G. *et al.* (1999) Development of a "second generation" biofiltration system, 92nd Annual Meeting & Exhibition of AWMA, St. Louis, USA, 99-106.
- Leson, G. and A.M. Winer (1991) Biofiltration: An innovative air pollution control technology for VOC emissions, AWMA, 41.
- Ottengraf, S.P.P. (1986) Exhaust gas purification. Biotechnology. Rehm, H.-J., Reed, G. Edition. VCH, Weinheim. 8.
- Speitel, Jr., G.E. and D.S. McLay (1993) Biofilm reactors for treatment of gas streams containing chlorinated solvents. J. Env. Engr. 119(4), 658-678.
- 임재신, 구자공, 박상진 (1998) 다공성 세라믹 Biofilter를