

Pilot-scale 바이오필터를 이용한 제약공정 배출가스의 처리

¹류 희 욱 · ²이 태 호 · † ³박 창 호

¹승실대학교 환경화학공학과, ²(주)바이오세인트, ³경희대학교 환경응용화학대학, 그린에너지센터, 산학협력기술연구원
(접수 : 2008. 10. 9., 게재승인 : 2008. 12. 4.)

Removal of VOC compounds in the vent of a pharmaceutical plant using a pilot-scale biofilter

Hee Wook Ryu¹, Tae Ho Lee², and Chang-Ho Park^{3†}

¹Department of Chemical and Environmental Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

²Research Institute of Biological and Environmental Technology, Biosaint Co., Anyang 431-070, Korea

³Industrial Liaison Research Institute, Green Energy Center and College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Yongin-si, 446-701, Korea

(Received : 2008. 10. 9., Accepted : 2008. 12. 4.)

A pilot-plant biofilter (1750 mm W×2750 mm L×2000 mm H) packed with polyurethane foam (20 mm W×20 mm L×20 mm H) was installed in an pharmaceutical plant emitting gas streams containing *n*-hexane and alcohols. The biofilter was successfully operated for 74 days under highly fluctuating incoming concentrations at a residence time of 12.8-24.8 sec. Alcohols and *n*-hexane were removed by more than 90% from 5 and 20 days after start up, respectively. Malodor was also removed more than 95% from 20 days after start up.

Key Words : pilot-plant biofilter, *n*-hexane, alcohols, malodor

서 론

바이오 필터기술은 조작이 간편하고 운전비용이 비교적 저렴하여 저농도의 휘발성 유기화합물 (volatile organic compound, VOC)을 제거하는데 많이 사용되어왔다 (Devinny et al, 1999; Swanson and Raymond, 1997). 그동안 바이오필터에 관한 많은 연구는 유용한 균주 (Jung and Park, 2005; Ryu et al, 2006; Jung et al, 2005), 실용적인 담체 (Kam et al, 2005; Kwon et al, 2003; Singh et al, 2006), 최적 운용조건 (Jung et al, 2006; Yoon and Park, 2002) 등에 관하여 많이 수행되었다. 그러나 대부분 실험실 규모의 소규모 장치에서 얻어진 결과여서 실제 상황에서의 바이오필터 성능예측에 적용하기에는 무리가 있다(Jorio et al, 1998). 이는 실험실 규모의 bench scale 실험을 통해 적절한 운전 조건 (온도, 습도 등)에서 대기내에 포함된 특정 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있다는 결과를 얻었다 할지라도 실제규모 (full scale)의 현장상황에서 성능을 저하시키는 미세성분이 포함되어

있거나, 온도나 습도의 변화가 심하거나, 부하량의 변동이 심한 등의 이유로 예상치 못한 바이오필터 성능장애가 발생할 수 있기 때문이다(Lipski et al, 1997). 따라서 실제 오염원이 발생하는 현장에 pilot scale의 바이오필터를 설치하여 성능을 시험하는 연구가 필요하며, 특히 장시간 pilot scale 장치를 가동하여 고농도 오염물질이 순간적으로 유입되는 현장에서의 돌발상황에서도 바이오필터가 안정적으로 기능을 수행하는지를 모니터링해 보는 것이 중요하다. 본 연구에서는 S사 제약공정현장에 pilot-scale의 biofilter 장치를 설치하였으며, 이 바이오필터 장치가 공정에서 발생하는 핵산과 알코올류 (부탄올, 에탄올 및 메탄올의 혼합물) VOC를 장시간 동안 성공적으로 제거할 수 있음을 보여주었다.

재료 및 방법

Pilot 바이오필터 설계 제작 및 제약공정과 연계

본 연구에서 사용된 pilot 규모 바이오필터는 총 담체량이 3,000 L 충전되는 크기로서 본체 재질은 약품탱크 및 연결배관, 약품조 보호시설 및 제어판 등의 일부 부품을 제외하고는 스테인레스 (SUS)로 제작되었다. 외형은 1750 mm W×2750 mm L×2000 mm H 이며, 바이오필터내에 자동교반장치가 부착되어

† Corresponding Author : College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Yongin-si, 446-701, Korea
Tel : +82-31-201-2531, Fax : +82-31-202-1946
E-mail : chpark@khu.ac.kr

바이오필터 유입 유출간의 차압이 증가하면 막힘이 진행되는 것으로 간주하고 압력강하가 50 mm H₂O 이상에서는 Programming Logic Controller (PLC)에 의해 담체교반장치가 작동하여 담체가 자동 교반되도록 설정하였다. 바이오필터 하부에 수분 및 무기염류 및 질소, 인 등이 포함된 배지를 자동공급하기 위한 수조와 배지공급장치, pH probe 및 조절 장치를 부착하였다. 배지의 조성은 다음과 같다, KH₂PO₄ 1.5 g/L, Na₂HPO₄·12H₂O 9 g/L, (NH₄)₂SO₄ 3 g/L, CaCl₂·12H₂O 0.01g/L, MgSO₄ 0.15 g/L. 본 pilot-scale 바이오필터는 이동설치가 가능한 portable한 형태로 제작되었다. 담체 상부에는 스프레이 노즐을 4개 설치하고 주기적으로 (12시간에 5분간 30 L/min 속도로) 살수하여 담체 내의 pH 변화를 방지하고 배지를 공급하였다. 중화제 (NaOH) 및 배지 저장을 위해 50 L 약품 통 2개를 설치하였다. pH 조절은 설정된 pH probe와 연동하여 NaOH가 자동적으로 주입되게 하였고 배지의 경우 pump로 설정된 타이밍에 주입되게 하였다.

담체는 20 mm×20 mm×20 mm 규격의 폴리우레탄 (PU, Sesilsponge, Korea)을 사용하였다. 이 담체를 1700 mm W×1700 mm L의 공간에 1 m 높이로 충전하였고, 바이오필터는 이 크기의 충전층 2단을 쌓아서 제작되었다. 담체내에 접종한 균주는 *Rhodococcus* sp.이며 바이오세인트(주) 자체보유 균주로서 알코올류, 에틸아세테이트, *n*-헥산 등의 VOC처리용으로 적응된 균주이다.

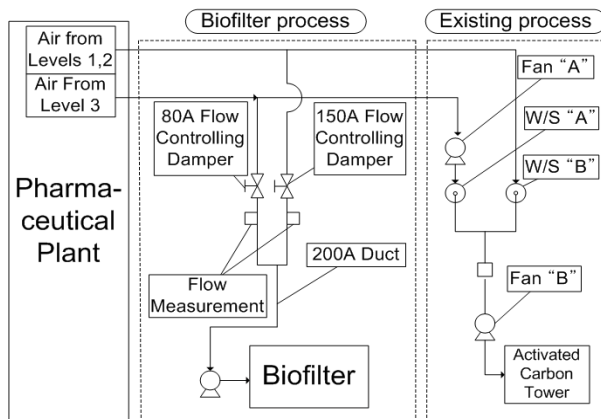


Figure 1. Schematic diagram of the pilot-scale biofilter installed in a pharmaceutical plant. W/S: wet scrubber.



Figure 2. A photo of the pilot-scale biofilter installed in the pharmaceutical plant.

S사 제약공정과 Biofilter 장치를 연결한 전체 공정의 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. S제약사의 기존 VOC제거 장치는 현장에서 각기 다른 두 가지 공정에서 포집되어 배출되는 가스를 wet scrubber (W/S)를 통과시킨 후 활성탄 탑 (activated carbon tower)으로 보내져서 처리하도록 구성되어있다. 본 연구에서는 기존 장치의 가동에 피해를 주지 않고 pilot plant를 가동하기 위하여 바이오필터에 유입되는 가스의 조건을 실제와 동일하게 만들어 사용하였다. 즉, 건물의 1, 2층과 3층으로부터 배출되는 *n*-헥산과 알코올류의 두 가지 공기라인에서 가지를 쳐서 설치된 유입 팬을 통해 들어오는 공기를 150 A 유량조절용 damper와 80 A 유량조절용 damper를 사용하여 조정하고 유량측정을 통해서 조절하여 각각의 풍량을 실제 현장에서의 유입 조건인 3 : 1의 비율로 혼합 유입하였다. 제작된 바이오필터 pilot plant를 실제 제약공정에 설치한 사진은 Fig. 2와 같다.

분석방법

연구 대상인 S사 제약공정의 가스발생원은 크게 3가지로서 첫째, *n*-헥산 추출시 초기에 다량 발생하는 *n*-헥산, 둘째, 로터리펌프에서 간헐적으로 발생하는 가스, 셋째, 부탄올에 의한 제약원료 증류에서 지속적으로 발생하는 알코올류로 요약될 수 있다. 알코올류의 평균조성은 메탄올 31%, 에탄올 20%, 그리고 부탄올 49%이었다. 이러한 성분을 포함한 가스를 바이오필터에 공급하는데 바이오필터의 입·출구가스 분석은 가스를 3 L Teddler bag (OMI, Japan)에 포집 한 후 1 ml gas-tight 실린지를 이용하여 샘플링하고, 가스 크로마토그래피 (HP 5890 series II plus, Hewlett-Packard Co., USA)를 이용하여 분석하였다. 검출기는 FID (Flame Ionization Detector)를 사용하였다. 컬럼은 DB-WAX (30 m×0.32 mm×0.25 μm, J&W Scientific, USA)을 이용하였고, 주입부와 검출부의 온도는 230℃이고, 오븐은 150℃로 등온조작하였다. Make-up gas와 carrier gas는 질소를 사용하였다. 일반적인 분석은 THC meter (Telegram, UK)를 통해 현장에서 분석하여 in-situ monitoring하였다.

결과 및 고찰

S사 제약공장 현장에 설치된 pilot-scale의 바이오필터를 *n*-헥산과 알코올류를 함유한 제약공정 현장의 실제 배출가스가 유입되는 조건에서 74일간 성공적으로 가동하였다. 미생물 접종 후 초기 적응기간을 거쳐 11일 후 부터는 *n*-헥산과 알코올류를 합친 total hydrocarbon제거효율이 급격하게 증가하여 시스템이 안정화되었으며 특히 공정 특성상 *n*-헥산이 간헐적으로 고농도로 발생하여 유입 농도에 심한 변동이 있었음에도 불구하고 90% 이상의 높은 제거성을 나타내었다(Fig. 3). 사용된 운전 조건은 시간에 따라 접종 후 7일간 (조건 A), 8일부터 46일까지 (조건 B), 그리고 47일부터 74일까지 (조건 C)의 3구간으로 나누어지며, 체류시간 (residence time)기준으로 각각 16.2, 24.8 그리고 12.8 sec 이었다(Table 1). 미생물 접종 후, 7일간은 1, 2층 공기만 유입되었고 (조건 A), 8일째부터 3층 공기까지 혼합하여 유입되었다(조건 B와 C). 8일째는 2층에서 액기스 분쇄작업이 있었고, 나머지는 평시와 동일하였다.

Table 1. Operating conditions of the pilot-scale biofilter

conditions	air flow rate (cm ³ /min)	residence time (sec)	
A (1~7 days)	7.8	16.2	Air from only levels 1 and 2
B (8~46 days)	5.1	24.8	Mixed air from levels 1, 2 and level 3 from day 8
C (47~74 days)	9.8	12.8	

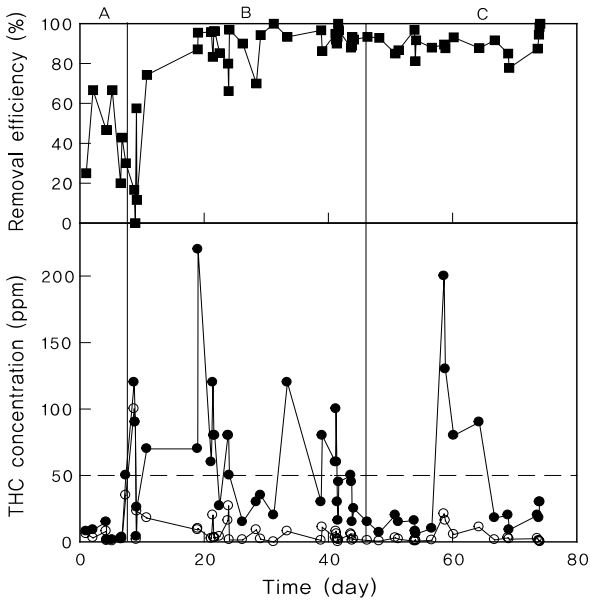


Figure 3. Changes in inlet and outlet total hydrocarbon concentrations (THC) and removal efficiency in the pilot-scale biofilter installed in a pharmaceutical plant; ● inlet concentration, ○ outlet concentration, condition A (1~7 days), condition B (8~46 days), condition C (47~74 days).

유입가스는 온도는 공장내부공기가 유입되므로 20~25℃ 전후였다. 초기 7일 동안은 THC 농도가 20 ppm 이하로 유입되었으나 미생물 적응이 완료되지 않아 70% 이하의 낮은 제거효율을 보였고, 8일째에는 혼합가스가 유입되면서 유입농도가 최대 120 ppm 까지 증가하여 제거효율은 크게 낮아졌다. 11일째부터는 평균 유입농도 70 ppm에서 제거효율이 다시 증가하여 19일 이후에는 90% 이상을 나타내었고 조건 B의 후반부 (40일 이후)에는 95% 전후의 높은 제거효율을 나타내었다.

체류시간이 12.8초로 단축된 조건 C에서는 제거효율이 90% 이하인 경우도 있었으나, 59일째에 THC 유입농도가 순간적으로 200 ppm로 높아지는 돌발상황에도 바이오필터 처리 후 VOC 농도가 최고 23 ppm에 지나지 않으므로 현행 대기오염방지법상의 규정치에 충분하게 만족함을 알 수 있었다(Fig. 3). 본 연구에 사용된 pilot-scale 바이오필터가 풍량을 증가하여 체류시간을 단축하더라도 만족스러운 제거효율을 나타낸 이러한 결과는 설치비 감소가 중요한 실규모 (full scale)로 본 장치를 확장하여 적용했을 때 성공가능성이 높을 것으로 예상하게 한다.

개별 물질 (알코올류와 n-헥산)의 입출구 농도 및 제거효율을 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 알코올류의 경우 운전시작부터 80%를 초과하는 제거효율을 나타냈으며 운전시작 5일부터는 90%이상 100%에 근접하는 제거효율을 나타내었다. 이렇게

알코올류의 분해가 원활하게 이루어진 것은 일반적으로 알코올류의 생분해도가 높기 때문이라고 사료된다. 반면에 n-헥산의 경우에는 약 16일간의 적응기를 거친 후에야 제거효율이 89%에 이르렀고 50일 이후에 더욱 증가하였다. VOC 화합물의 분해도를 3등급으로 분류할 때 알코올과 알데히드 등의 산화된 탄소화합물 (oxygenated carbon compounds)은 가장 분해가 쉬운 등급이지만 지방족 탄화수소 (aliphatic hydrocarbon)는 분해가 가장 어려운 등급이며, 특히 지방족 탄화수소중에서도 n-헥산은 가장 난분해성 물질로 알려져 있다(Deviny et al, 1999). 따라서 향후 이러한 생분해도가 낮은 물질의 제거효율을 보다 높이기 위해서는 유효 미생물 분리 및 배양/접종과 더 충분한 체류시간이 도움이 될 것으로 사료된다.

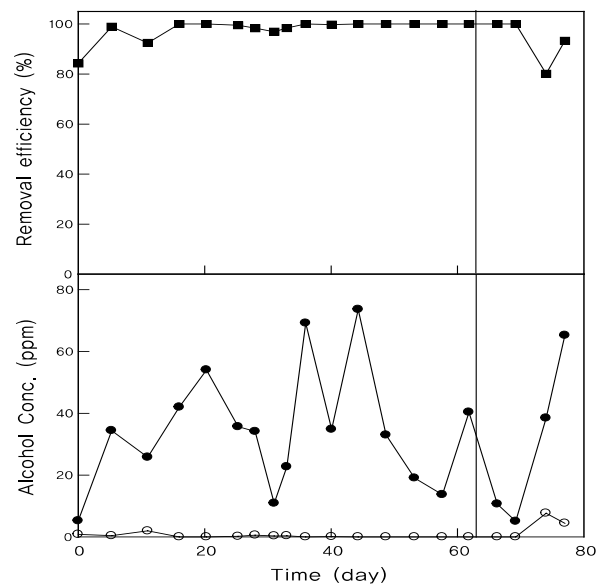


Figure 4. Changes in inlet and outlet concentrations of alcohols and their removal efficiency in the pilot-scale biofilter installed in a pharmaceutical plant; ● inlet concentration, ○ outlet concentration.

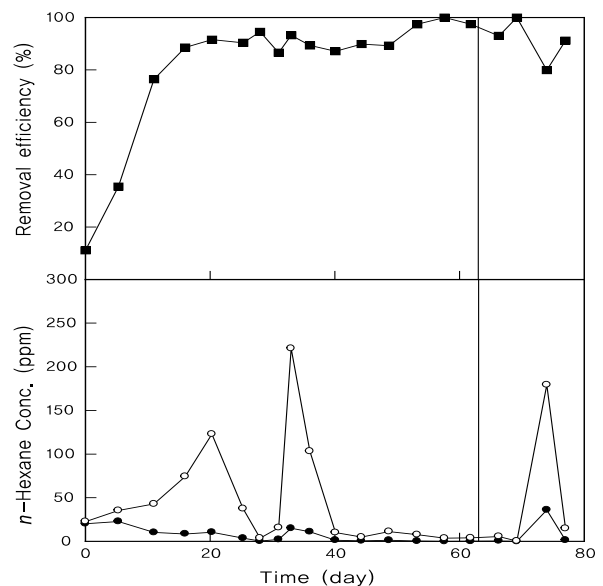


Figure 5. Changes in inlet and outlet concentrations of n-hexane and its removal efficiency in the pilot-scale biofilter installed in a pharmaceutical plant; ● inlet concentration, ○ outlet concentration.

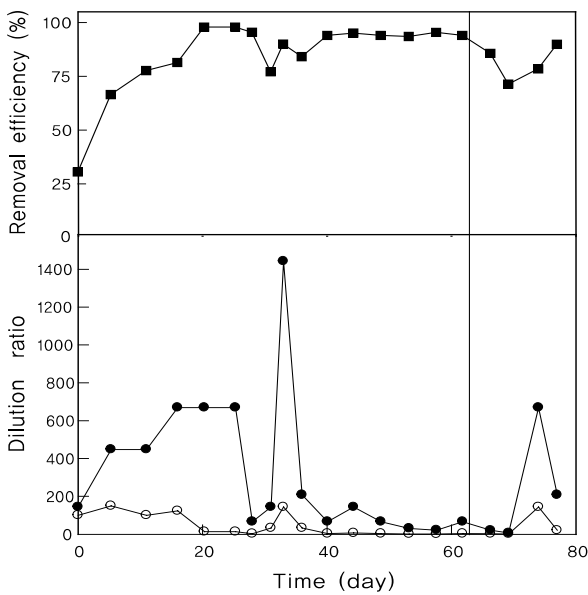


Figure 6. Changes in the strength of malodor and removal efficiency in the pilot-scale biofilter installed in a pharmaceutical plant; ● dilution ratio of the inlet gas, ○ dilution ratio of the outlet gas.

바이오필터의 성능평가에서 오염물질의 제거효율 뿐만 아니라 악취저감 효과역시 매우 중요하므로 본 연구에 사용한 바이오필터의 악취저감 효과를 공기회석법에 의해 분석하였다. 초기에는 비교적 악취제거효율이 낮았는데(Fig. 6) 이는 알코올류와 n-헥산뿐만 아니라 그 분해산물에서 발생하는 악취도 반영되기 때문으로 사료된다. 10일 이후 77% 이상 제거되었으며 20일 이후부터는 95% 전후한 높은 악취제거효율을 나타내었다. 이는 알코올류와 n-헥산의 경우보다 분해산물의 경우 그 제거를 위해 미생물 적응기가 필요하기 때문으로 보이며, 따라서 운전 개시 후 더 많은 시간이 흘러서야 제거효율이 상승한 것으로 사료된다. 체류시간을 단축한 실험에서도(Table 1) 알코올류와 n-헥산의 제거효율이 감소하는 정도보다 악취제거효율의 감소가 두드러졌다. 따라서 VOC제거뿐만 아니라 악취제거까지 염두를 둔다면 다소 충분한 체류시간이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

바이오필터내에 담체 자동교반장치가 부착하여 압력강하가 일정치 이상을 초과하지 않도록 운전하는 것이 가능하였다. 압력 손실(차압)의 경우 풍량에 따라 그 차압의 정도가 막힘과 무관하게 일정하게 증가하는 경향이 있지만, 동일 풍량에서는 그 차압 변화가 크지 않았으며, 약 3~6 mm H₂O로 낮게 유지되었다. NaOH 자동 주입장치에 의해 바이오필터내의 pH의 산성화를 방지하며 운전하는 것이 가능하였다. 수조내 유입수의 pH는 약 7.3에서 천천히 산성화하는 경향이 있었으나 자동조절장치에 의해 중성으로 유지할 수 있었다.

요약

본 연구는 폴리우레탄을 담체로 사용하고 자동교반장치가 장착된 pilot-scale의 바이오필터 (1750 mm W×2750 mm L×2000 mm H)를 제약공정 현장에 설치하여 74일간 막힘현상 등 제반 문제없이 성공적으로 가동하였으며 제약공정에서 발생하는 가스에 함유된 헥산과 알코올류로 구성된 휘발성 유기

물질 (VOC)과 악취를 효율적으로 제거하였다. VOC 유입농도의 변화가 비교적 심한 조건임에도 불구하고 체류시간 12.8~24.8초의 가스공급조건에서 알코올류는 가동 5일후부터 90% 이상 100%에 근접하는 제거율을 보였고, n-헥산은 16일정도의 적응기를 지나서 평균 89%가 제거되었고 그 후 더욱 제거율이 증가하였다. 악취 또한 20일 이후부터는 95% 전후한 높은 제거효율을 나타내었다. 향후 적응기간 단축 등의 내용을 다소 보완하여 현장에 실규모 (full scale)로 적용이 가능할 것으로 사료된다.

감사

본 논문은 2005학년도 1학기 경희대학교 교원교비 지원에 의해 연구되었습니다.

REFERENCES

1. Deviny, J. S., M. A. Deshusses, and T. S. Webster (1999), Biofiltration for Air Pollution Control. Lewis Publishers, FL, USA.
2. Swanson, W. J. and Raymond, C. L. (1997) Biofiltration: fundamentals, design and operations principles, and applications, *J. Environ. Eng.* **54**, 538-546.
3. Jung, I.-G. and C.-H. Park (2005), Characteristics of styrene degradation by *Rhodococcus pyridinovorans* isolated from a biofilter, *Chemosphere* **61**, 451-456.
4. Ryu, H. W., Y. H. Joo, Y. J. An, and K. S. Cho (2006), Isolation and characterization of psychrotropic and halotolerant *Rhodococcus* sp. YHLT-2, *J. Microbiol. Biotechnol.* **16**, 605-612.
5. Jung, S. J., K.-H. Jang, E.-H. Sihm, S.-K. Park, and C.-H. Park (2005), Characteristics of sulfur oxidation by a newly isolated, *Burkholderia* spp. *J. Microbiol. Biotechnol.* **15**, 716-721.
6. Kam, S. K., K. H. Kang, and M. G. Lee (2005), Removal characteristics of ethyl acetate and 2-butanol by a biofilter packed with Jeju scoria, *J. Microbiol. Biotechnol.* **15**, 977-983.
7. Kwon, H. H., E. Y. Lee, K. S. Cho, and H. W. Ryu (2003), Benzene biodegradation using the polyurethane biofilter immobilized with *Stenotrophomonas maltophilia* T3-c. *J. Microbiol. Biotechnol.* **13**, 70-76.
8. Singh, R. S., S. S. Agnihotri, and S. N. Upadhyay (2006), Removal of toluene vapour using agro-waste as biofilter media, *Bioresour. Technol.* **97**, 2296-2301.
9. Jung, I.-G. I.-H. Lee, S.-J. Choung, C. N. Kim, Y.-M. Koo, E. K. Kim, and C.-H. Park (2006), Biodegradation of toluene and dimethyl sulfide in a cocultured biofilter, *KJChE* **23**, 34-37.
10. Yoon, I.-K. and C.-H. Park (2002), Effects of gas flow rate, inlet concentration and temperature on biofiltration of volatile organic compounds in a peat-packed biofilter, *J. of Biosci. Bioeng.* **93**, 165-169.
11. Jorio, H., K. Kiared, R. Brezezinski, A. Leroux, G. Viel, and M. Heitz (1998), Treatment of air polluted with high concentrations of toluene and xylene in a pilot-scale biofilter, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **73**, 183-196.
12. Lipski, Q., Droegoe, A., Reichart, K., and Altendorf, K. H. (1997), Detection and diversity of styrene degrading microorganism from biofilters, in *Biological Waste Gas Cleaning, Proceedings of an International Symposium*, Prins, W. L. and van Ham, J., Eds., VDI Verlag GmbH, Dusseldorf, Germany, p265.