

GOVP1200007954

628.746
L293 C

최종연구보고서

돈사에서 발생하는 악취 및 유해가스 제거 system 개발

Development of removal system of malodors
and harmful gases in piggery

주관 연구기간 : 우석대학교

협동 연구기간 : 조선대학교

농림부

제출문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “돈사에서 발생하는 악취 및 유해가스 제거 system 개발” 과제의 최종 보고서로 제출합니다.

2000 . 2 .

주관연구기관명 : 우석대학교

총괄연구책임자 : 최형송

협동연구기관명 : 조선대학교

협동연구책임자 : 이인화

요약문

I. 제목

돈사에서 발생하는 악취 및 유해가스 제거 system 개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

현재 우리나라는 농축산물의 수입개방의로 인하여 양돈농가는 국제경쟁력을 갖추지 않으면 안되는 무한 경쟁시대에 있으며 따라서 사육규모의 확대와 고도의 생산기술의 개발이 절실히 요청되고 있다.

돼지 사육에 있어서 생산능력에 지대한 영향을 미치는 요인중의 하나는 축사의 환경이다. 특히 밀집사육에 의해서 돼지의 분뇨와 사료로부터 암모니아, 황화수소, 메탄, 아민류, 멜캅탄류등의 가스가 발생되며 그 결과는 돼지의 건강과 생산능력, 돈사 및 시설물에 유해한 영향을 주며 돈사내의 작업환경을 악화시키고 돈사내 작업자의 건강에도 영향을 줄 뿐 아니라 이들 악취성분은 널리 분산되어 민원을 야기시켜 양돈산업을 약화 시킬수도 있다.

현재의 양돈농들은 필요한 노동력을 구하는데 어려움을 겪고 있다. 그 이유는 가축의 분뇨냄새로 인하여 쉽게 노동력을 구할 수 있는 민가로부터 멀리 떨어진 곳에서 양축을 하며 분뇨냄새에 의한 작업환경으로 부터의 노동기피 현상 때문이다.

따라서 돈사내 악취 및 유해가스를 제거할수 있는 system을 개발하여 양돈에서 야기되는 악취를 제거함으로써 축산을 혐오산업으로 여기는 축산에 대한 인식을 새롭게 하여 작업환경 및 사육환경을 개선하여 필요한 노동력을 쉽게 구하고 가축의 생산성을 높이며 양질의 돈육을 생산하여 우리나라의 양돈 경쟁력을 강화하는데 목표를 두고 수행하였다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구는 세가지(액상축매, 미생물, 광축매)방법을 이용하여 돈사내 악취 및 유해가스를 제거하고자 실시하였으며 연구내용은 다음과 같다.

1차년도 : 돈사에서 발생하는 악취의 분류, 포집, 처리량 산출

○돈사에서 발생하는 악취성분의 정량적 분석

○악취 포집방법개발

○포집악취처리 공정개발

○액상축매 최적화

2차년도 : 축매 정화장치의 현장적용

○축매수명의 효율산출

○액상축매 정화장치의 효율산출

○정화장치의 설계도 작성

○미생물을 이용한 생물학적 돈사 악취제거

○정화장치의 비용절감기술 개발 : 광축매를 이용한 악취정화장치의 개발

IV. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

본 연구는 액상축매, 미생물, 광축매를 이용하여 돈사내의 악취를 감소시키고자 실시하였다.

1. 액상축매와 미생물을 이용한 악취제거 system 개발

액상축매와 미생물을 이용한 악취제거 정화기를 설치하기 위해서는 돈사 건축시부터 악취를 포집하기 위한 포집관을 설치할 해야만 악취 포집이 용이하며 효율적으로 악취를 제거할수 있다. 또한 악취를 처리하기 위해서는 악취 분해탑이 필수적인데 악취 분해탑의 높이가 돈사의 높이보다 월등히 높아야 하기 때문에 돈사내에 설치하기가 용이하지 않고 돈사내의 악취 농도는 자연 유입되는 외부공기에 의해서 악취 농도를 낮출수 있으며 돈사내에서 포집된 악취는 외부로 방출될 때 액상축매와 미생물에 의해서 분해되기 때문에 악취에 의한 민원을 야기 시키지 않을 것으로 판단된다. 이 system을 돈사에 적용하기 위해서는 돈사내에 포집관과 악취 분해탑을 설치하여야 하는데 제작과 설치비용 등이 많이 소요되어 양돈 농가에 적지않은 부담이 될 것으로 사료되며 이 system은 대규모 돈분 처리장과 사료공장등에 적용하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

2. 광축매를 이용한 악취제거 기술개발

광축매로 사용되는 물질은 TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CoS , MoS_2 등이 있는데 본 연구에서는 TiO_2 를 이용하였다. 이 물질은 독성이 없고, 물에 용해되지 않으며, 빛에 의한 분해반응이 일어나지 않고, 비교적 값이 싼 장점을 가지고 있다. stainless steel 철망에 이 물질을 deep coating 하여 돈사내 공기가 철망을 통과할 때 악취가 분해되어지도록

악취 분해기를 제작 돈사내에 설치하여 악취 분해정도를 측정하였다. 악취의 분해 정도는 위 본문에서 보는바와 같다. TiO_2 를 이용한 악취 정화기는 악취를 빠르게 분해하며, 공기의 살균작용을 겸할 수 있고 제작비용이 적고, 소형화가 가능하여 돈사내 설치가 용이한 장점이 있다. 그러나 광촉매를 이용할때의 어려운 점은 TiO_2 자체만으로는 coating이 용이하지 않아 binder가 필요한 점이다. TiO_2 를 이용한 악취정화기술개발에는 TiO_2 coating에 필요한 binder 개발이 필수적이다. binder 개발이 이루어지면 TiO_2 를 이용한 악취 정화기를 양축 농가에 보급할수 있을 것이다.

SUMMARY

I. The objective and Significance

We are living in an era of global competition. This trends urge us to open our agricultural industry. For that reason, we have to develop the production ability and expend the breeding scale to survive in the world. One of the important condition in pig production is environment of piggery. The gases, such as ammonia, H_2S , CH_4 , amines, and mercaptanes, which are produced from the pig feces and urine, will influence the health condition of human and pig. Also it may give rise to a serious trouble with neighbors. Breeders are recently in difficulties by reason of a shortage of labor. They avoid work in the farm which is away from the town because of malodors. Therefore, we have tried to develop the new system which it reduce malodors and harmful gases, as a result, it will give us competitive power of pig production and good quality of pork.

II. Contents and Scope of Research

This study was carried out to investigate the removal system of malodors and harmful gases in piggery with liquid-phase catalyst together with microorganisms, and a TiO_2 photocatalyst. The results are as follows:

The first year : Classification and collection of malodors and calculation of disposal amount

- Quantitative analysis of malodors composition in piggery
- Development of collection tool of malodors
- Development of disposal process of collected malodors
- Optimization of liquid-phase catalyst

The second year : Application of catalyst purification system

- Calculation of effectiveness of catalyst life-time
 - Drawing of blueprint of purification system
 - Removal of malodors with microorganisms in piggery
 - Development of cost reduction of purification system
- : development of malodors purification system using a photocatalyst

III. Results and Recommendation

This research was carried out for the purpose of eliminating of malodors in piggery applying a liquid-phase catalyst together with microorganisms, and a TiO_2 photocatalyst.

1. Development of malodors removal system applying a liquid-phase catalyst together with microorganisms.

Collection tube for the gathering of malodors are needed as well as the decomposition tower of malodors for the efficient elimination of malodors. Since the decomposition tower should be higher than piggery in general, it is not versatile to install those huge installation in a small piggery. The concentration of malodors can be lowered by the spontaneous inflow of external air. Besides, this

system have a superior effect on decomposing malodors especially when they are effluenced into the external environments. But this system has a disadvantage of high-cost since it needs collection tube and decomposition tower inside piggery. As a result, it is recommended to apply this system on a large scale such as disposal factory of feces and urine and feed factory.

2. Development of removal technology of malodors applying a photocatalyst

There are a variety of materials used for photocatalyst, such as TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , MoS_2 , etc... . TiO_2 was used for this research. This material is nontoxic to human, insoluble in water, and non-decomposable by light as well as inexpensive. The TiO_2 photocatalyst was coated using a dip coating method to a wire net made from stainless steel. We prepared so-called malodors decomposer so as to be decomposed when a stream of air in piggery pass through a wire net. Therefore we could measure the decomposition rate of malodors in piggery regularly. The decomposition rate of malodors was described in above section. The malodors-purification system using a TiO_2 photocatalyst was proved to have a fast decomposition rate of malodors. In addition, those system have another advantages such as sterilization of air, small cost, versatility of system setup in pigpens. However, TiO_2 was not coated tightly as such. Therefore, the next development of binder material suitable to TiO_2 coating will be essential factor for the malodors-removing technology using a TiO_2 photocatalyst.

Contents

Presentation	1
Summary	2
Contents	8

Chapter 1. Malodor gas-removal system with liquid-type catalyst

1. Introduction	13
2. Materials and Methods	14
2.1 Preparation of catalyst	14
2.2 Experimental apparatus and operating method	15
2.3 Analysis of malodor gas and measurement of pH	17
2.4 Collection of malodor gas from field and its analysis	17
2.5 Collecting apparatus and clarifier of malodor gas	18
2.5.1 Installation of collecting apparatus in field site	18
2.5.2 Design of malodor gas-scrubber	19
2.5.3 Installation of malodor gas-scrubber	20
3. Results and discussion	21
3.1 Removal rate of malodor gas according to pH change	21
3.2 Removal rate of malodor gas according to flow volume	23
3.3 Removal rate of malodor gas with scrubber	26
4. Conclusion	27
5. Reference	28

Chapter 2. Malodor gas-clarifying system with microbial reaction

1. Introduction	29
2. Materials and Methods	30
2.1 Classification of catalyst carriers	30
2.2 Preparation of PVP carrier	31
2.3 Fixation of strain	34
2.4 Apparatus of microbial reaction with hydrogen sulfide/ammonia	

and its operating method -----	36
2.5 Concentration of malodor gas following reaction -----	36
2.6 Observation of surface of PVP carrier with SEM -----	38
2.7 Elementary analysis of PVP carrier -----	40
2.8 Conversion rate of gas -----	40
3. Results and discussion -----	41
3.1 Oxidaton of hydrogen sulfide/ammonia by <i>Thiobacillus</i> sp. IW, fixed PVP carrier -----	41
3.2 Oxidaton of hydrogen sulfide/ammonia with different PVP carriers -----	43
3.3 Changes in PVP carrier according to reaction time -----	45
3.4 Oxidaton of hydrogen sulfide/ammonia depending on <i>Thiobacillus</i> -----	46
3.5 Oxidaton of hydrogen sulfide/ammonia after recovery of deactivated PVP -----	50
3.6 Kinetics -----	52
4. Conclusion -----	56
5. Reference -----	57

Chapter 3. Malodor gas-clarifing system with photocatalyst

1. Introduction -----	59
2. Materials and Methods -----	63
2.1 Treatment of photocatalyst -----	63
2.2 Analytical instrument -----	63
2.3 Experimental apparatus -----	63
2.4 Experimental procedure -----	69
2.4.1 Oxidation of methane -----	69
2.4.2 Manufacturing of malodor gas-clarifier with photocatalyst -----	69
2.4.3 Installation of malodor gas-clarifier with photocatalyst -----	71
3. Results and discussion -----	72
3.1 Oxidation with titania catalyst -----	72
3.1.1 Oxidation of methane with low-pressure lamp -----	72
3.1.2 Oxidation of methane with high-pressure lamp -----	75

3.2 Effect of malodor gas-clarifying system with photocatalyst in field site -----	78
4. Conclusion -----	79
5. Reference -----	80

목 차

요약문 -----	2
Summary -----	5
제 1 장 액상축매를 이용한 악취제거 System개발	
제1절 서론 -----	13
제2절 재료 및 방법 -----	14
2.1 축매의 재료 -----	14
2.2 실험장치 및 방법 -----	15
2.3 악취가스 분석 및 pH측정 -----	17
2.4 현장 악취가스의 포집과 분석 -----	17
2.5 돈사내 포집관 설치와 악취정화기의 설계 및 설치 -----	18
2.5.1 포집관 설치 -----	18
2.5.2 악취 정화기의 설계 -----	19
2.5.3 악취 정화기의 설치 -----	20
제3절 결과 및 고찰 -----	21
3.1 pH변화에 따른 악취 가스 제거율 -----	21
3.2 악취가스 유량에 따른 제거율의 변화 -----	23
3.3 악취정화기에 의한 악취가스 제거율 -----	26
제4절 결론 -----	27
제5절 참고문헌 -----	28
제 2 장 미생물학적 돈사 악취 제거	
제1절 서론 -----	29
제2절 재료 및 방법 -----	30
2.1 담체의 종류 -----	30
2.2 PVP(Polyvinylpyridine)담체의 제조방법 -----	31
2.3 균주의 고정화 방법 -----	34
2.4 황화수소 및 암모니아 혼합가스 미생물 반응장치 및 운전 -----	36
2.5 반응 전, 후 가스 농도 분석 -----	36
2.6 주사현미경에 의한 PVP표면 관찰 -----	38

2.7 원소분석기에 의한 PVP의 분석 -----	40
2.8 가스 전환율의 정의 -----	40
제3절 결과 및 고찰 -----	41
3.1 PVP에 고정화한 Thiobacillus sp.IW.의 황화수소 및 암모니아 산화반응 -	41
3.2 담체의 종류에 따른 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응 -----	43
3.3 PVP담체의 반응시간에 따른 특성 -----	45
3.4 Thiobacillui 에 따른 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응 -----	46
3.5 활성을 잃은 PVP의 회수후 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응 ----	50
3.6 반응 속도율(kinetics) -----	52
제4절 결론 -----	56
제5절 참고문헌 -----	57
제 3 장 광촉매를 이용한 악취제거 기술개발	
제1절 서론 -----	59
제2절 재료 및 방법 -----	63
2.1 광촉매 재료 -----	63
2.2 분석기기 -----	63
2.3 실험장치 -----	63
2.4 실험방법 -----	69
2.4.1 메탄의 산화 반응 실험 -----	69
2.4.2 광촉매 악취정화기의 제작 -----	69
2.4.3 광촉매 악취정화기의 설치 -----	71
제3절 결과 및 고찰 -----	72
3.1 티타니아계 촉매의 산화반응 -----	72
3.1.1 저압램프(low-pressure lamp)에 의한 메탄의 산화반응 -----	72
3.1.2 고압램프(high-pressure lamp)에 의한 메탄의 산화반응 -----	75
3.2 광촉매 악취정화기를 이용한 무창돈사내 악취제거 -----	78
제4절 결론 -----	79
제5절 참고문헌 -----	80

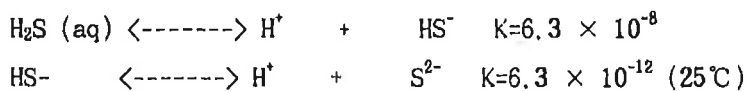
제 1장 액상촉매를 이용한 악취제거 system개발

제 1절 서론

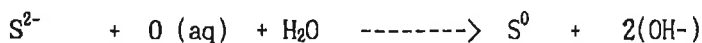
돈사에서 발생하는 악취가스는 인체에 유해하고 대기 또는 환경오염을 일으키는 동시에 불쾌감이나 혐오감을 유발시키므로 악취가스 제거에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 악취가스는 유화수소, 메탄탄, 암모니아, 아민 및 저급 지방산류(Monerirff, 1967; Sullivan, 1969; A. P. H. A. , 1977)등이며 돈사발생 악취가스는 유화수소, 암모니아, 아민 이외에는 혐오감을 주지 않는 범위이다.(A. P. H. A. , 1981). 돈사내의 악취가스 제거 방법에는 연소법, 흡착법, 흡수법이 있으며 주로 사용하는 방법은 미생물을 이용한 토양탈취법 및 생물학적 처리법(Cho et al . , 1991)이 있다. 연소법은 대기오염을 일으킬 수 있고, 활성탄을 사용한 흡착법은 고가이므로 비 경제적이며, 미생물을 이용한 생물학적인 방법은 많은 양의 가스처리가 어렵고 운전 조건이 까다로운 단점을 가지고 있다. 최근에는 화학공장에서 발생하는 폐가스 및 악취가스를 촉매가 녹아있는 용액에 흡수시켜 액상에서 반응하게하는 액상촉매 산화법이 악취가스 제거에 응용되고 있다.(Arnold, 1930 ;Danckwerts, 1970; Kohl 과 Riesenfeld , 1985). 액상촉매 산화법은 기체의 용해성과 촉매의 산화 환원 반응을 이용하여 가스 성분을 제거하고(Turk, 1996; Hellman 과 Small, 1974), 촉매가 재생되어 순환되므로 폐수가 발생하지 않고, 기존의 악취제거에 사용하는 흡수탑을 이용할수 있어 설치비용이 저렴하다는 장점을 가지고 있다(Kohl 과 Riesenfeld, 1985).

본 연구에서는 이와 같은 결과를 토대로 돈사에서 발생하는 유화수소, 암모니아, 아민 등의 악취가스를 동시에 제거하기 위해 액상촉매 산화법을 이용하였다.

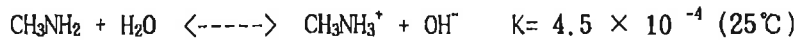
유화수소, 암모니아, 아민은 서로 상이한 성질을 갖는 기체로 수용액에 대한 용해도가 크다 (Markham , 1941). 액상에 흡수된 H₂S는 수용액 중에서 아래식과 같이 해리된다.



수용액 중의 황이온은 산소에 의하여 산화되어 고체로 침전한다.



암모니아 및 아민은 수용액에서 다음과 같이 해리한다.



수용액중에 OH^- 는 산성인 H_2S 용해를 증가 시키며, NH_4^+ 나 NH_3^+ 는 액상축매의 염기도를 유지시켜 지속적인 용해작용을 증가시켜 준다(Kohl 과 Riesenfeld, 1985). 이때 산화작용을 촉진 시키기 위하여 금속 촉매를 사용하는데 금속이온은 이들 이온들과 친화력이 있어야 하며 산화 환원 (Redox mechanism) 작용이 있어야 한다. 이러한 금속이온 중 알려진 것은 Fe^{2+} Fe^{3+} , V^{4+} V^{5+} , Cu^{2+} Cu^{3+} , As^{2+} As^{3+} 등이 있다. 현재까지는 이들 금속이온 중심으로 촉매가 연구되어 왔으나(Sperr, 1932; Gollmar, 1934; Teress, 1953; Ellwood, 1963) 수용액중에서 황이온, FeS , V_2S_5 , CuS , As_2S_3 등이 생성되어 촉매 손실이 많고 비소계와 바나듐계 촉매의 경우 촉매 자체의 독성이 문제점으로 지적되어 왔다 (Kohl 과 Riesenfeld, 1985). 최근에는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 Fe(III)-Nitrilotriacetic acid complex (Melvin et al, 1971), Fe(III)-N-(2-hydroxy ethyl)-EDTA (Han et al, 1975)의 금속킬레이트제가 개발되어 상업화 되었다. 이들 촉매는 Fe^{3+} (U.S.Patent, 1978 ;Hardison 과 McManus, 1990) 이온에 킬레이트를 형성시킨 점이 공통적인 특징인데 킬레이트의 안정도와 촉매 생산비용등이 문제점으로 나타났다.

본 실험에서는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 의 철을 중심금속으로 하여 여기에 Etylene-Diamine-Tetra-Acetate를 킬레이트제로 하여 기포탑반응기(Shah et al., 1982)에서 낮은 pH 와 Fe 침전에 안정한 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -EDTA 액상촉매를 사용하여 분노처리장에서 발생하는 악취가스인 산성 가스와 염기성 가스를 효율적으로 제거하고, 주입 가스량이 일정할 때 pH의 영향에 따른 가스 제거율과, 일정한 pH하에서 가스 주입량의 변화에 따른 제거율을 조사하고, 반응시간의 경과에 따른 입자의 크기 변화를 살펴보고자 하였다.

제 2절 재료 및 방법

2.1 촉매의 제조

촉매의 조성과 농도는 Table.1와 같다. 먼저 기포탑 반응기에 Ferric Nitrate 172.6 g 용해시킨후 Na_2EDTA 144.3g을 넣어 Fe-EDTA킬레이트를 생성시킨후 pH를 조절하기 위해

Na₂CO₃ 81.96g 넣어 촉매를 제조한다.

Table. 1 The composition prepared catalyst.

Components	Weight	Grams	Moles
1) Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	404.02	172.6	0.43
2) Na ₂ EDTA	372.25	144.3	0.39
3) Na ₂ CO ₃	105.99	81.96	0.78
Water		20000	

1) Fe(NO₃)₃·9H₂O : Ferric nitrate

2) Na₂EDTA : Ethylenediaminetetraacetic acid, disodium salt

3) Na₂CO₃ : Sodium carbonate, anhydrous

2.2 실험장치 및 방법

기포탑 반응장치는 Fig.1 과 같다. 반응기의 높이는 120cm, 내경을 20cm인 투명한 아크릴원통관으로 제작하였다. 돈사에서 발생하는 악취가스는 P.V.C 호스가 연결된 suction pump를 통해 flow meter를 거쳐 sintered glass로 만들어진 8개의 분사구에 의하여 bubble이 형성되어 반응한다.

단위 공정별 가스 발생 농도는 Table.2 와 같다.

Table. 2 The odor gas composition in the nightsoil treatment plant for each unit process.

Conc.(ppm)	Sludge tank	Concentrator	Reservoir
H ₂ S	2	135	120
NH ₃	5	64	54
R-NH ₂	5	48	64

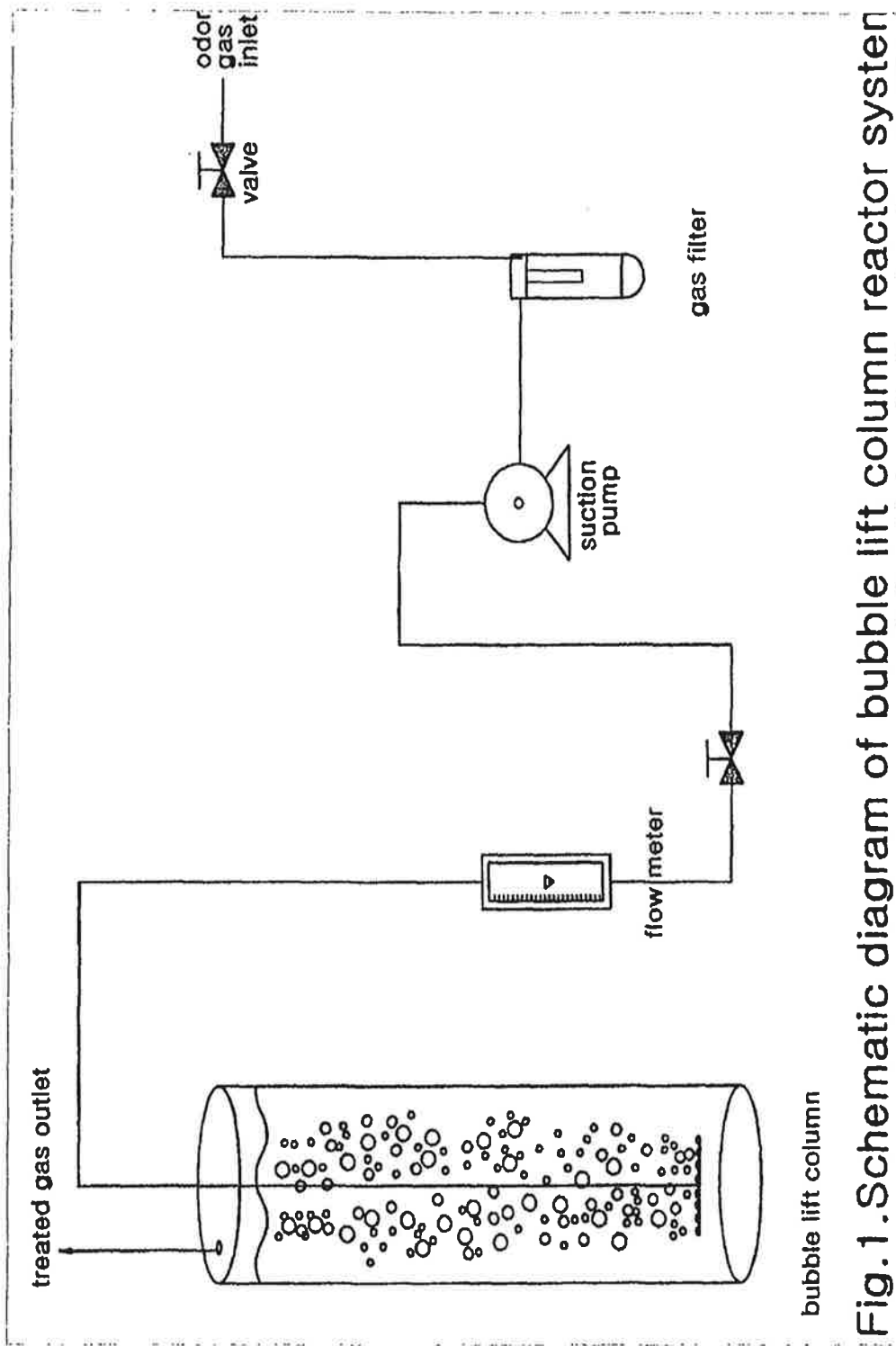


Fig. 1. Schematic diagram of bubble lift column reactor system

2.3 악취가스 분석 및 pH 측정

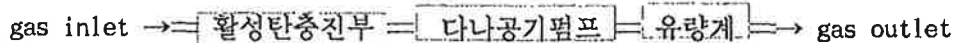
액상축매와 반응한 후의 악취가스 농도를 가스 주입 후 30분 간격으로 Gastec으로 측정하여 5회 분석한 값을 평균하였다. 반응전과 반응후의 가스중 악취성분 농도 결정은 가스 주입후 30분 간격으로 Gastec을 사용하여 5회 측정하여 평균한 값으로 하였다. 검지관은 유화수소 H₂S NO.4 LL(2.5-60 ppm), NO.4 M (25 - 250 ppm)와 암모니아 NH₃ NO.3 L(1 - 30 ppm)를 사용하였다. ph meter 는 hanna instruments HI 8014 사용하였고 ph 는 반응이 진행중 측정하였다.

2.4 현장 악취가스의 포집과 분석

2.4.1. 악취가스의 포집

돈사발생 악취가스는 악취가스 포집기를 제작하여 활성탄에 흡착시켜 포집하였다.

악취가스 포집기는 다나공기펌프, 유량계, 활성탄충진부의 3부분으로 되어있으며 그 구조는 다음과 같다.



활성탄 충전부에 20g의 활성탄을 충전하여 1m³의 공기에 들어있는 악취를 포집하고 그 중 10g의 활성탄을 채취하여 가스 분석에 이용하였다.

2.4.2. 포집가스의 분석

Gas 분석을위해 본 실험에 사용된 GC는 TCD(thermal conductivity detector)를 장착한 Shimadzu co의 HP 6890 series gas chromatograph의 두 기기이다. TCD에 의한 분석은 시료주입부 온도를 200℃, TCD 온도를 220℃, column oven부분의 온도는 초기 온도 60℃(3분) 최종 온도 160℃의 20℃/min의 속도로 승온시켰다. Column의 충전물로는 HayeSep D(100/120 mesh, 10ft × 1/8)를 사용하였으며, 활성탄(20-30 mesh)에 흡착시킨 시료를 50℃의 oven에 보관하면서 gas tight syringe를 이용하여 2mL를 주입하였다. Carrier gas는 He를 40mL/min의 유속으로 하였고 TCD current는 80mA로 분석하였다.

FID를 이용한 분석은 시료의 주입을 Headspace sampler(Hewlett Packard, HP 7694 Headspace Sampler)를 사용하였다. 시료를 흡착시킨 활성탄이 들어있는 vial을 headspace sampler에 넣고 시료가 충분히 휘발될 수 있도록 oven temp 70℃에서 vial eq. time을 20분으로 하고 injection time을 1분으로 고정하였다. Headspace sampler의 loop temp와 transfer line의 temp를 각각 70℃, 80℃로 조절하고 GC의 column oven temp는 40℃에서 등온, 시료주입부는 150℃, detector는 170℃로 하였으며, column은

capillary column(HP-1, 30m×0.25mm×0.25μm film thickness)을 사용하였고 carrier gas는 N₂(30mL/min)을 사용하였다.

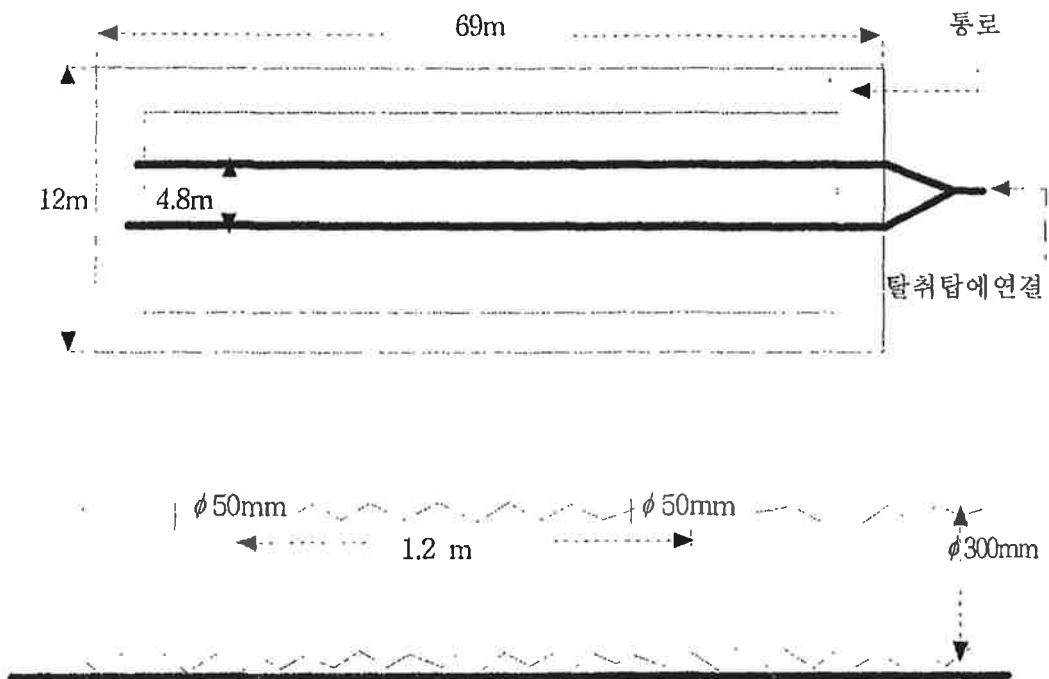
2.5 돈사내 포집관 설치 와 악취 정화기의 설계 및 설치

2.5.1 포집관 설치

돈사내에 설치한 포집관은 pp주름관(직경300mm)을 사용하여 1.2m간격으로 직경 50mm의 구멍을 뚫은후 비육돈 1000두 규모의 축사에 다음과 같이 설치 하였다.

설치장소 : 임실군 신평면 가덕리 산118번지 무궁화 영농조합법인 비육돈사

돈사의 크기 및 포집관 설치도



포집관설치수직도



2.5.2 악취 정화기의 설계

본 연구에 사용될 악취정화기는 다음과 같이 설계하였다.

계산기초 : $\text{NH}_3 + \text{R-NH}_2 + \text{H}_2\text{S}$

총농도 1,000 ppm이며 이중 가장 농도가 높은 암모니아 및 아민류에 기준을 두고 설계한다.

유입가스량 :

$\frac{100\text{NM}^3}{\text{min}}$	$\frac{1\text{kg mole}}{22.4}$	$\frac{29\text{kg}}{1\text{kg mol}}$	$\frac{60\text{min}}{1\text{hr}}$
-------------------------------------	--------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------

= 7,770kg/hr

흡수탑의 지름 : 2.0m이면 면적은 3.14m²이다. 따라서 유인가스량의 단위 면적당 유속은

2475kg/hr. m², 약 2,500kg/hrm²이다.

유입가스량이 200m³/min이면 5000kg/hr. m²이 된다.

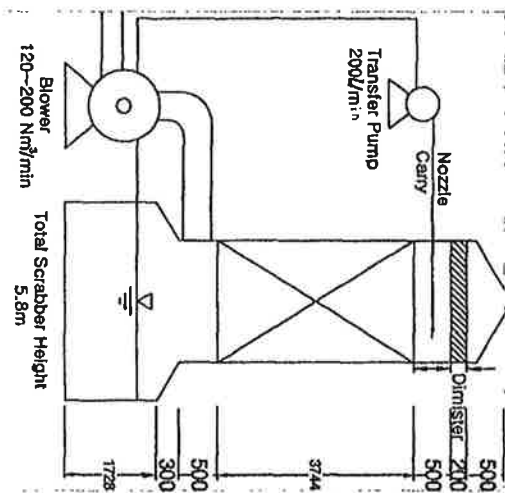
SII-Spirax 충전물의 경우 (NO-2V-3)

G값이 3900kg/m³ hr일 때 HoG(이론 당 높이)는 0.203m이나 실제로 0.34m를 적용한다.

총 탑높이는 NoG × HoG이므로 결과적으로 액순환량 4,082kg/m³ hr일 때 총 충전물 높이 (Z) = NoG × HoG = 2.59m이다.

이 때 탑내의 압력손실 $20 \times 2.59 = 51.8\text{mmH}_2\text{O}$

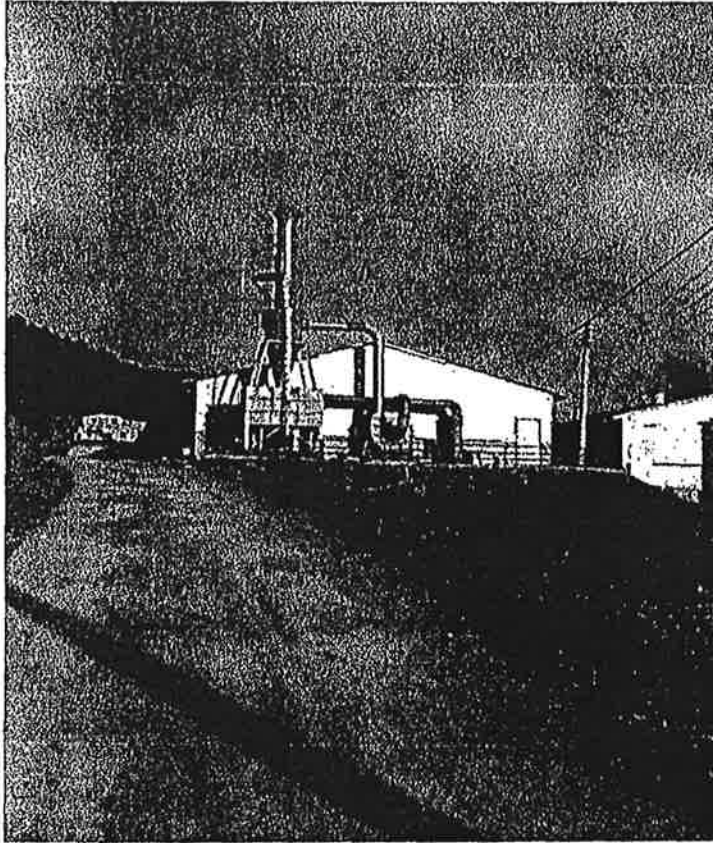
V(흡수탑 부피) = 8.1m³



2.5.3. 악취 정화기의 설치

포집관은 돈사의 규모에 맞추어 2부분으로 설치한후 포집관 끝부분을 한곳으로 연결하여 연결부에 악취 정화기를 설치하였다.

악취 정화기의 설치는 다음 사진에서 보는바와 같다.



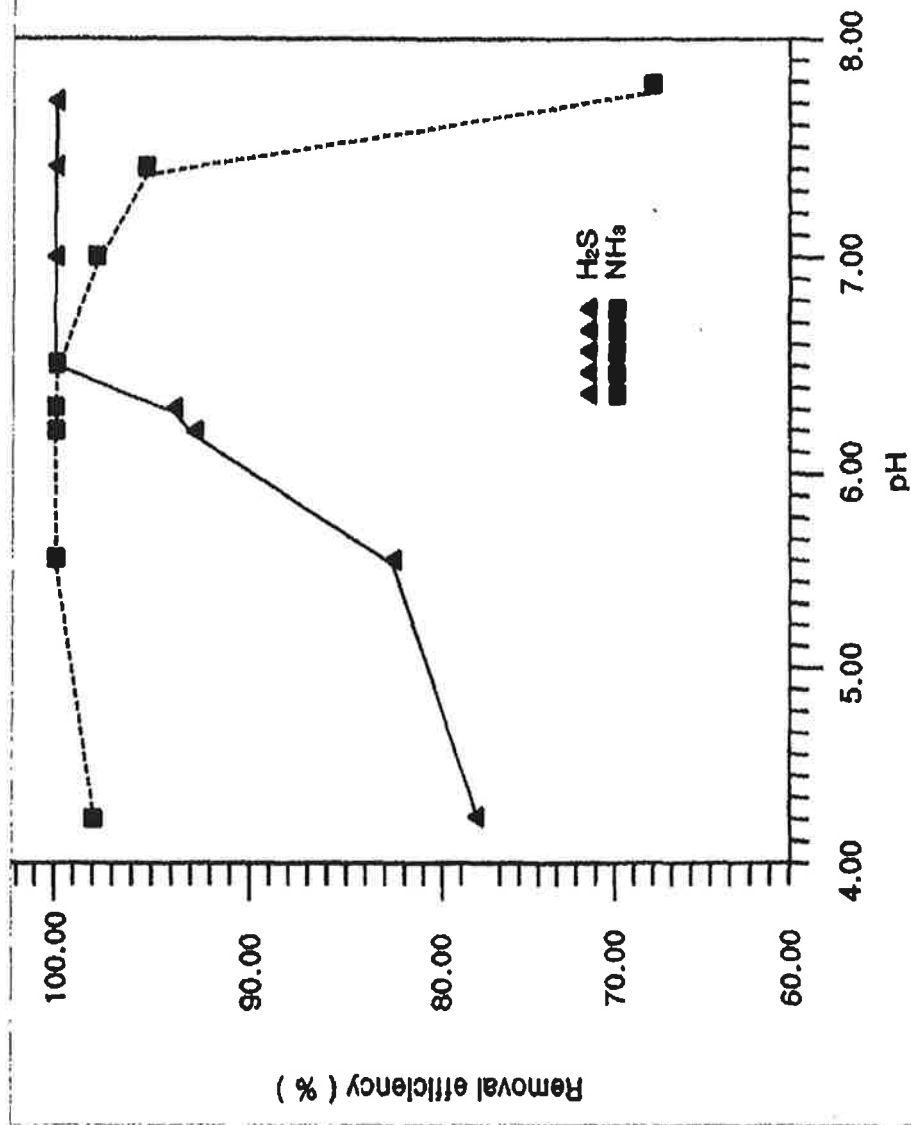
제 3절. 결과 및 고찰

악취가스의 제거율 (Removal efficiency = R.E)은 다음과 같이 정의하였다.

$$R. E(\%) = \frac{\text{주입가스의농도} - \text{배출가스의농도}}{\text{주입가스의농도}} \times 100$$

3. 1 pH 변화에 따른 악취가스 제거율.

산성 gas와 염기성 gas를 동시에 용액에 흡수되어 제거되기 위해서는 이온의 평형 농도를 결정하는 촉매 용액의 pH가 중요한 변수로 작용한다. 가스의 주입량을 일정하게 했을 때 pH 변화에 따른 영향을 연구하고자 다음과 같은 실험을 수행하였다. 용액의 pH는 Na₂CO₃ 첨가에 따라 조절하였고, 가스 주입량을 23 liter/min에서 pH의 변화에 따른 가스농도의 실험결과는 Table.3 과 같다. pH가 낮은 영역에서는 유출가스중의 유화수소 농도가 20ppm 이상이었으나 pH 6.45 이후부터 0 ppm 으로 감소하였다. 암모니아인 경우 낮은 pH 영역에서 1 - 0 ppm 이었으나 pH 7부터 증가하여 pH 7.76에서는 20 ppm 까지 증가 하였다. pH 변화에 따른 악취가스 제거율 Fig.2 에 도시하였다. Fig.2에서 보는 바와 같이 pH 6.45에서 유화수소와 암모니아는 100% 제거율을 보였다. 그러나 유화수소나 암모니아는 pH 6을 기준으로 산성가스인 유화수소는 pH 6 이하에서 제거율이 78%로 떨어지나, pH 6 이상에서는 100% 제거율을 보인다. 염기성가스인 암모니아는 pH 7 이상에서 68%까지 제거율이 떨어지나 pH 6 이하에서 98% 이상 제거율을 볼 수 있다. 이와같은 결과를 토대로 산성 가스인 유화수소와 염기성 가스인 암모니아는 pH 6.0 - pH 7.0 사이에서 동시에 제거할 수 있는 최적 pH 로 결론 지을 수 있었다.



2. Removal efficiency change of hydrogen sulfide and ammonia as catalyst's solution pH varied.

Table .3 The treated outlet gases concentration with pH variation,
 (input gas feed rate : 23 liter/min)

pH meter	H ₂ S conc. (ppm)	NH ₃ conc. (ppm)
4.17	26	1
5.61	20	0
6.13	8	0
6.24	7	0
6.45	0	0
6.94	0	1
7.42	0	2.5
7.76	0	20

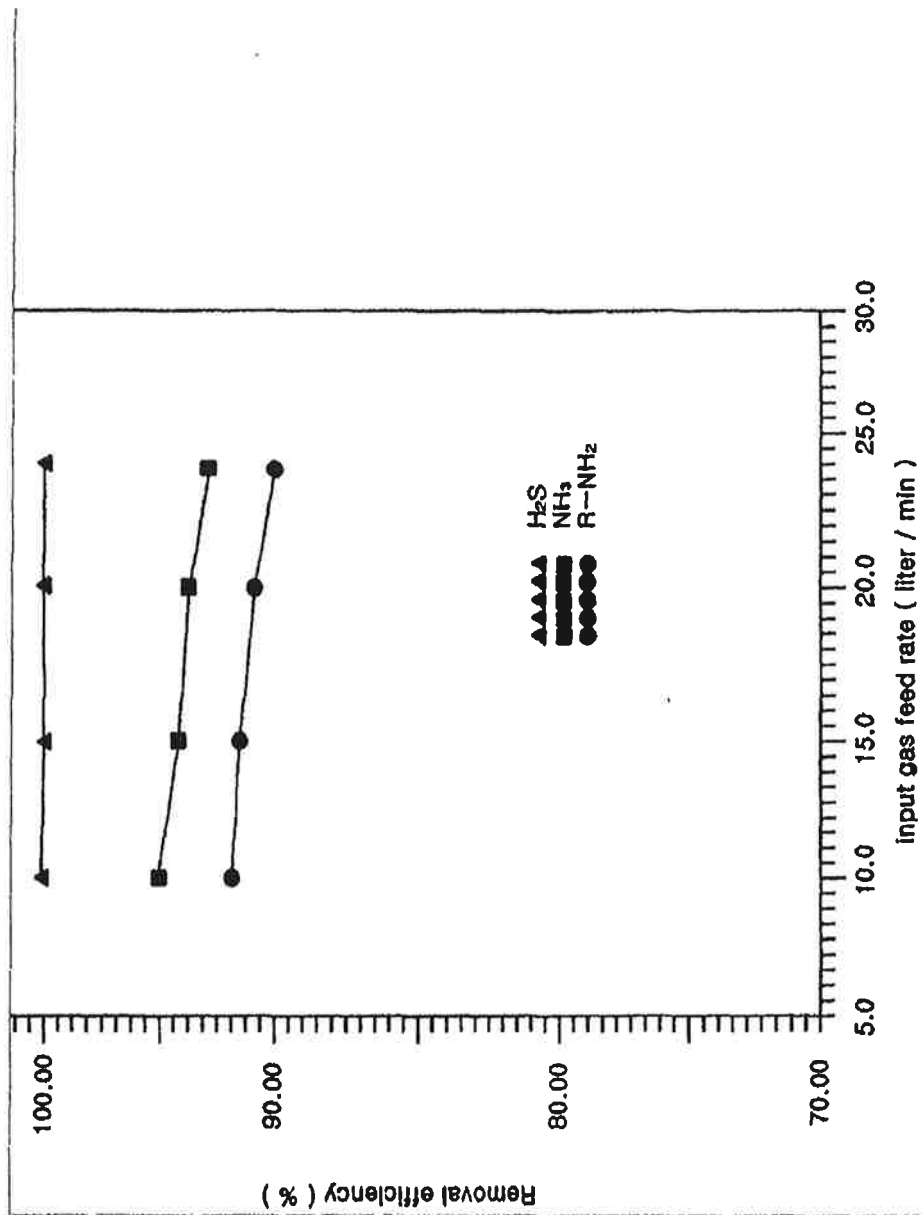
3.2 악취가스 유량에 따른 제거율의 변화

반응기 내의 촉매 용액이 단위 시간당 처리 할 수 가스의 유량을 알아보기 위하여 일정한 pH에서 유량을 변화시키면서 배출 가스중의 가스 농도들을 측정하는 실험을 수행하였다. 악취가스의 유량에 따른 배출 가스의 농도는 Table 4 와 같다. pH 6.0에서 유량을 최고 23 liter/min 까지 주입 할 때, 악취가스의 제거율은 Fig.3 에 도시하였다. 산성 가스인 유화수소는 pH 6.0에서 가스의 유량을 23 liter/min 증가 시켜도 악취가스 제거율에는 변화를 보이지 않으나 염기성 가스인 아민 및 암모니아는 91%, 아민은 90% 까지 제거율이 떨어 진다. Fig.3 에 나타낸 바와 같이 암모니아 보다는 아민이 유량에 따른 제거율에 큰 변화가 보임을 알 수 있고, 산성 가스는 유량의 변화에 안정하나 염기성 가스는 유량의 변화에 불안정함을 알 수 있다.

이와 같은 실험 결과로부터 염기성가스의 분해 속도가 반응의 율속 단계임을 알 수 있고 유출 가스중인 염기성 가스 농도의 허용치에 따라 반응기의 크기와 율속을 결정해야 한다는 결론을 얻었다.

Table. 4 The treated outlet gases concentration with input gases rate on the pH 6.0

input gas rate (L/min)	H ₂ S conc. (ppm)			NH ₃ conc. (ppm)			R-NH ₂ conc. (ppm)		
	high	low	aver	high	low	aver	high	low	aver
10	0	0	0	3	4.5	3.75	4	5	4.5
15	0	0	0	4	4.9	4.45	4.8	4.8	4.8
20	0	0	0	5	5	5	5	5	5
23	0	0	0	5.1	6.5	6.8	6.8	5.5	5.35



3. Removal efficiency change as a function of gases feed rate on the pH 6.0

3.3. 악취 정화기에 의한 악취가스 제거율

현장의 비육돈사내에서 2일 간격으로 5회에 걸쳐 악취 정화기에 유입된 악취가스의 평균 농도와 악취 정화기를 통하여 배출된 가스의 농도는 Table 5 에 나타내었다.

Table 5. Concentration of malodor gases in piggery and removal rate by scrubber

	H ₂ S	NH ₃	R-NH ₂
inlet gas (ppm)	4.47	2.502	3.026
outlet gas (ppm)	-	0.235	0.309
removal rate (%)	100	90.6	89.8

2일 간격으로 측정된 악취의 농도는 일별로 큰 차이는 나타나지 않았으며 정화기를 통과한 악취는 H₂S는 거의 완벽하게 NH₃와 R-NH₂는 90%수준의 제거율을 보였다.

제 4절 결 론

돈사에서 발생하는 악취가스인 유화수소, 암모니아, 아민을 Fe-EDTA계 액상축매 산화법을 이용하여 제거하는 실험결과는 아래와 같다.

1. 악취가스인 유화수소나 암모니아는 pH 6.0 - 7.0 사이에서 최적 pH임을 확인 하였고, 산성 가스인 유화수소와 혐기성 가스인 암모니아가 동시에 제거됨이 확인 되었다.
2. 유량이 변화함에 따라 산성 가스는 제거율에 영향을 미치지 않았지만 혐기성 가스는 제거율이 떨어지고 있고, 암모니아 보다는 아민의 제거 효율 떨어지고 있음을 알수 있다.
3. 악취 정화기를 이용한 악취제거는 유화수소는 거의 완벽하게, 그리고 암모니아와 아민은 90%수준의 제거율을 보였다.

제 5절 참고문헌

- A.P.H.A., 1977, Method of air sampling and analysis, 2nd ed.
- A.P.H.A., 1981, Standard methods for the examination of water and wastewater, 15th ed.
- Arnold, J.H., 1930, Diffusion II: Kinetic Theory of Diffusion in Liquid systems, J. Am. Chem. Soc., 52, 3937.
- Cho, K.S., Hirai, M. and Shoda, M., 1991, Degradation Characteristics of hydrogen sulfide, methanethiol, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide by Thiobacillus thioparus DW 44 isolated from peat biofilter, J. Ferment. Bioeng., 71, 384-389 pp.
- Danckwerts, P.V., 1970, Gas-Liquid Reactions, McGraw-Hill, New York.
- Han, J.S., Winkler and Basel, 1975 : Shell Oil Company Huston, Texas
U.S Pat. 4,091,073
- Hellman, T.M. and Small, F.H., 1974, Characterization of the odor properties of 101 Petrochemicals using Sensory Method, J. Air
Pollu. Control Assoc., 24, 10 979-982 pp.
- Kohl, A.L. and Riesenfeld, F.c., 1985, Gas Purification, 4th ed., Gulf
Publishing, Houston.
- Mardison, L.C. and Rawshaw, D.e., 1992, ART Technologies, Inc., Palatins, III:
Hydrocarbon Processing.
- Markham, A.E., 1941, The Solubility of Gases in Liquids, Che. rev.,
28(519).
- Melvin L., Roberts and Woodridge, 1971, NALCO Chemical Company
U.S Pat. 3,622,273
- Moncrieff, R.W., 1967, The chemical senses, 3th ed., Leonard Hill, London.
- Shah, Y.T., Kelkars, B.G. and Godbole, S.P., 1982, Alche Journal 28, 3.
Sperr., 1932, U.S Pat .1,841,419
- Sullivan, R.J., 1969, Preliminary Air Pollution survey on odorous
compounds, A. Literature Review, NAPCA Pub. APTP 66-24 pp.
- Teress, E., 1953, Gas-U Warrserfach, 94, 9, 260
- Turk, A., 1966, Industrial odor control and its Problems, Che, Eng., 73,
70-81 pp.
- United States Patent, 1978, No. 076,621. Feb 28,

제 2장 미생물학적 돈사악취 제거

제 1절 서론

돈사악취를 제거하는 방법은 크게 화학적 방법과 생물학적 방법으로 나눌 수 있다. 화학적 방법으로 연소법은 2 차 대기오염을 발생시키고, 흡착법은 고가인 활성탄을 사용함에 따라 비경제적이다. 이들 방법은 건설비가 적게 드는 대신 과도한 약품 소모로 인한 2 차 오염을 유발하여 운전비가 많이 소요된다. 이에 비하여 생물학적 방법은 건설비와 운전조건이 까다로운 단점을 가지고 있으나, 유지 및 관리가 용이하며 운전비용이 적게 소모된다.

최근에는 생물학적 방법이 여러 가지 복합 악취를 동시에 제거할 수 있게되고, 제거 효율도 점차로 증가하고 있어 화학적 방법의 대안으로서 주목받고 있다(1,2). 특히 생물학적 방법상에서 반응기를 폐쇄계로 운전하면 부지소요를 적게 하고 건설비를 줄일 수 있다(3). 본 연구에서는 생물학적 방법의 단점을 극복할 수 있는 폐쇄계 공정의 일환으로 기포탑 반응기(bubble column reactor)를 사용하였다. 기포탑 반응기는 기계적 교반 없이도 높은 열전달과 물질전달을 갖기 때문에 전단응력에 민감한 미생물 배양에 적합하고, 대형화가 용이하며, 반응기의 유지비가 적게들기 때문에 악취가스 등을 제거하기 위해 기포탑 반응기에 고정화한 미생물을 적용하는 것이 적절한 방법으로 사료된다(4,5). 기포탑 반응상(床)에서 미생물의 분리를 용이하게 하기 위하여 고정화 방법을 사용하는데 이중 미생물 고정화는 방법상 크게 2 가지로 분류할 수 있다. 첫째는 담체를 표면 처리하여 공유결합(covalent binding)시키는 화학적 방법과 둘째는 미세 세공을 갖는 고분자에 가두는 것(poly entrapment)과 담체의 구조적 특징을 이용하여 세균을 흡착(adsorption)시키는 물리적 방법이 있는데, 담체를 이용한 방법이 주로 사용되고 있다(6,7). 담체로는 활성탄, 섬유상 토탄, 다공성 유리, 산성 백토 그리고 알루미늄 등이 주로 사용되고, 이들 담체에 활성물질을 접촉시키는 방법은 기체-액체 접촉형태에서는 활성탄이 사용되어 지고, 기체-고체의 접촉형태에는 여러 가지 담체로 세분되나, 보통 낮은 압력에서 압력강하가 적은 섬유상 토탄이 사용된다. 이들 담체를 사용할 경우 다량의 담체 소모가 요구되며 고농도의 악취가스 등은 처리하기가 곤란하다(8). 또한 고정화 미생물 담체로 이용하기 위해서는 단위무게당 활성이 좋은 새로운 담체 선정이 중요하며 담체에 미생물을 고정화하는 것이 필요하다. 그러므로 본 연구에서는 이들 담체의 단점을 극복할 수 있는 PVP (polyvinylpyridine)를 고정화 담체로 이용하였

다. PVP는 다공성 고분자 물질로써, 상호작용 능력이 크며 통상 금속이온의 리간드로써 사용되어 왔으며, PVP가 갖는 특성을 이용하여 이온교환수지, 킬레이팅 수지, HPLC 및 GC용 충전제로 사용되어 지고 있다(9,10).

본 연구에서는 황화수소 산화 미생물인 *Thiobacillus* sp. IW.를 담체에 고정화하여 기포탑 반응기에 주입하면서 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응 유무를 조사하였고, 황화수소와 암모니아 혼합가스 농도에 따른 유출량과 반응배지의 pH 변화를 측정하여 최적 반응조건을 제시하였다. 또한 *Thiobacillus* sp. IW.와 비교 균주인 *Thiobacillus thiooxidans* 및 *Thiobacillus denitrificans*를 PVP 담체에 고정화하여 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응을 비교하였고, *Thiobacillus* sp. IW.를 활성탄과 활성알루미나에 고정화하여 담체의 종류에 따른 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응에 대하여 비교해 보았다. 마지막으로 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응이 진행됨에 따라 반응속도론을 고찰해 보았고, PVP 담체의 특성을 주사전자현미경을 이용하여 조사하였으며 불활성화된 담체의 구조도 고찰하였고, 열화된 담체를 회수한 후 담체의 재활용 가능성 등에 대해서도 조사하였다.

제 2절 재료 및 방법

2.1. 담체의 종류

반응에 사용한 주된 고정화 담체로 PVP(10~50 mesh)는 직접 제조하여 사용하였고, 활성알루미나(ShinSeung Trading Co., 4~6 mesh)나 활성탄(Union Carbon Co., 8~30 mesh)은 상업용을 사용하였다. 고정화 물질로 사용한 담체의 특성은 원소분석기를 이용하여 조사하였고 이에 대한 결과는 Table 1과 같다.

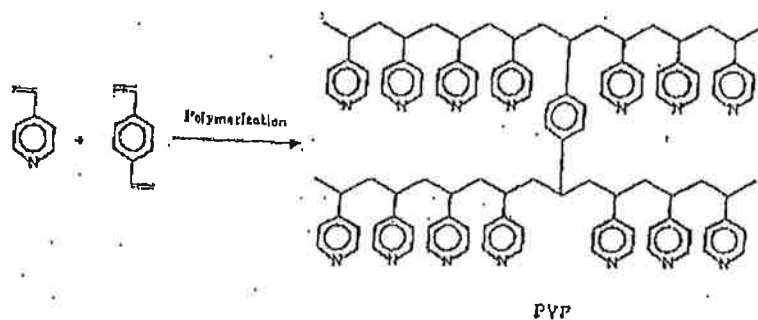
Table 1. Properties of carrier for immobilization

Composition (%)	PVP	Activated carbon	Activated alumina
pH (carrier : H ₂ O=1 : 9)	4.2	2.5	3.4
C	61.57	56.2	1.20
H	9.41	4.09	0.42
N	14.36	4.04	0
S	0	0.34	0
Al	0	0	50.2
O	0	0	41.3

2. 2. PVP(polyvinylpyridine) 담체의 제조방법

4-Vinylpyridine(Aldrich Chem. Co.)은 감압하에서 증류하여 정제한 후 사용하였고, Divinylbenzene(Tokyo Hwasung Ind. Co.)은 5% NaOH 수용액으로 세척하여 중압 억제제로 사용하였다. 다공성 고분자를 합성하기 위하여 기공 형성제로 사용한 n-Heptane (Junsei Chem. Co.)은 단순 증류하여 사용하였다. 반응에 사용한 모든 시약은 정제하여 이용하였다. 먼저 PVP 담체를 합성하기 위하여 중합반응을 질소분위기 아래서 Fig. 1와 같이 수행하였다. 이와같은 반응은 Fig. 2에 도시된 반응장치를 이용하여 담체를 제조하였다.

혼합물의 온도를 상온에서 20 분간 교반한 후 70℃까지 올리고 70℃에서 14 시간 교반한 후 얻어진 다공성 수지를 뜨거운 물로 씻어내고 계면활성제를 제거해주었다. Soxhlet 장치에서 다공성 수지에 함유된 미반응물 등을 제거한 후 감압하에서 건조하였다. 이 과정에서 PVP monomer는 가교화되어 아래 그림과 같은 구조로 변형될 것으로 사료된다.



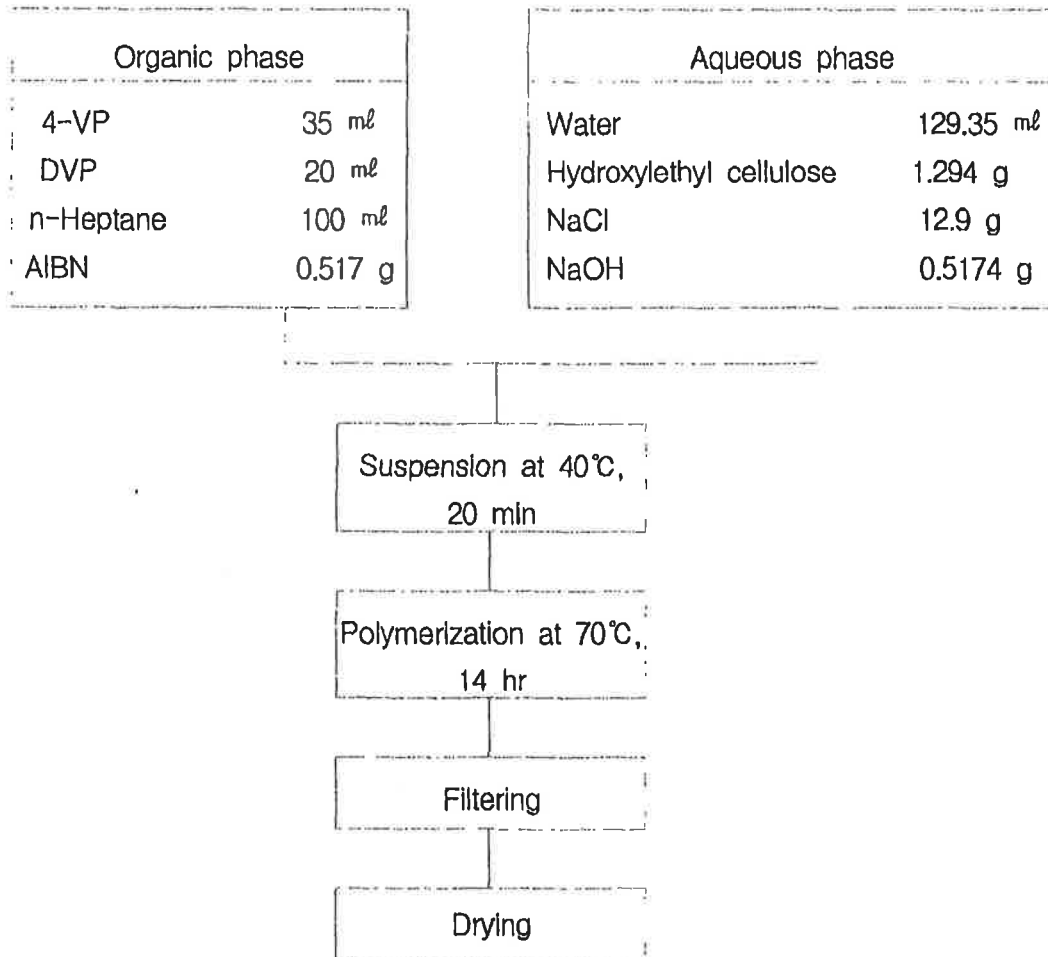
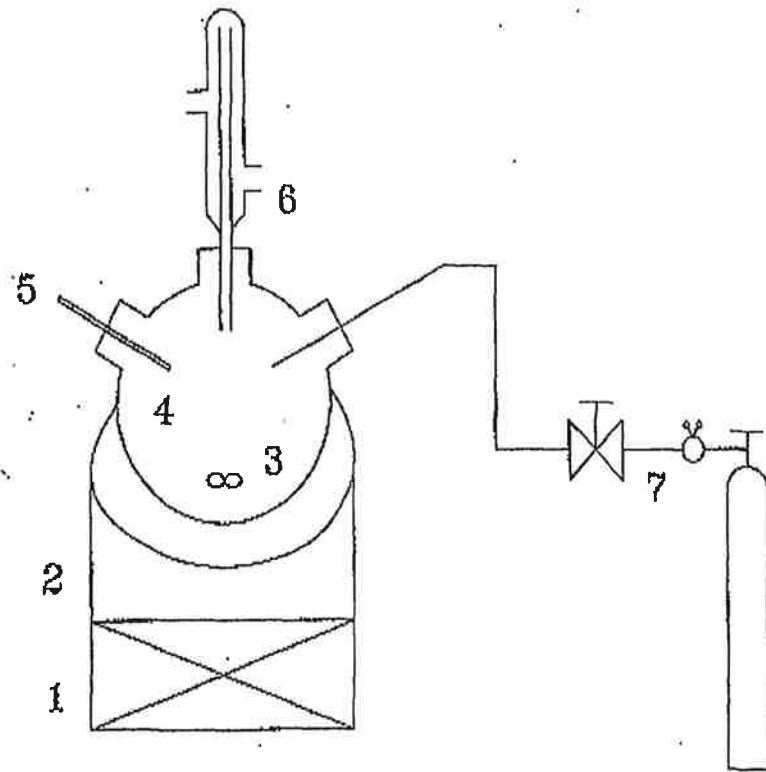


Fig. 1. Schematic diagram of PVP preparation.



- | | | |
|--------------------|------------------------|------------|
| 1. Jack | 2. Hot plate | 3. Stirrer |
| 4. Reaction vessel | 5. thermometer | |
| 6. Condenser | 7. N ₂ tank | |

Fig. 2. Schematic diagram of PVP preparation reactor.

2. 3. 균주의 고정화 방법

*Thiobacillus*를 각각의 담체에 고정화하기 위하여 500 ml 삼각플라스크에 250 ml 기본배지를 넣고 thiosulfate(8 g/l)와 yeast extract(2 g/l)를 따로 분리하여 멸균하고, 무균상태에서 혼합한 후 성장배지로 사용하였다. 여기에 4℃ 액상 기본배지에 보관중인 균체 0.1 ml를 취하여 성장배지에 접종한 후, pH 7, 30℃, 74 rpm으로 유지하면서 대수성장기까지 배양하였다.

담체를 취하여 0.3 M-Ca(OH)₂로 중화한 후 아세톤과 증류수로 수회 세척하여 85℃의 건조기에서 13 시간 건조한 후 고정화 담체로 사용하였다(8,9). 고정화 담체를 대수성장기에 있는 성장배지에 혼합하여 30℃에서 74 rpm으로 배양한 후, 성장배지를 취하여 6000 rpm으로 20 분 동안 원심분리하고, 다시 기본배지로 위와 같은 조작을 2 회 반복한 후 회수하여 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응에 사용하였다. 고정화 미생물 담체의 제조과정은 Fig. 3에 나타내었다.

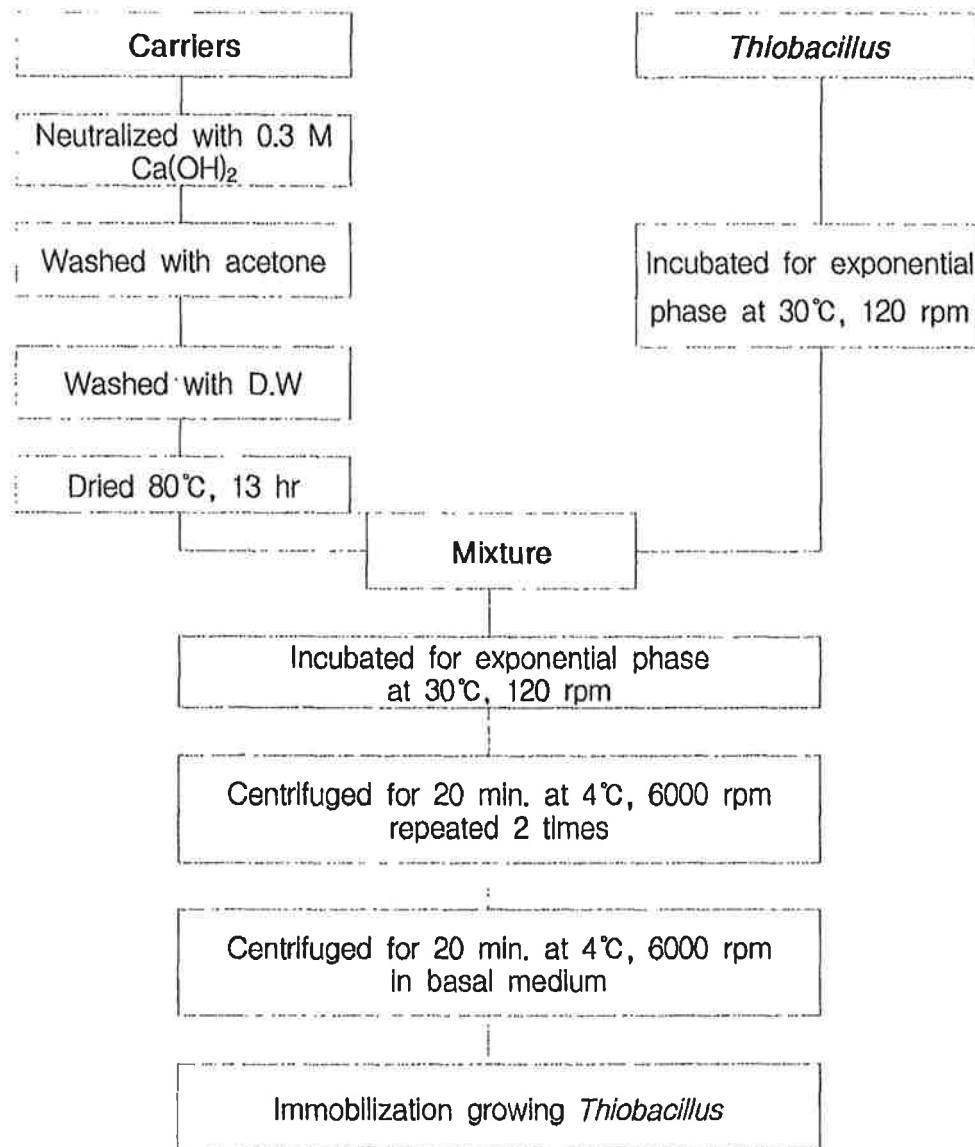


Fig. 3. Preparation flow sheet for immobilization growing *Thiobacillus* on PVP

2. 4. 황화수소 및 암모니아 혼합가스 미생물 반응장치 및 운전

고정화 미생물을 이용한 고농도 악취제거용 반응장치는 Fig. 4에 나타내었다. 반응기는 지름이 90 mm, 높이가 1000 mm이며, 재질은 유리이다. 가스용기에 있는 황화수소 가스(99.99%)와 암모니아를 건조한 공기로 혼합한 후 기포탑 반응기에 주입하여 산화반응을 수행하였다(4,5). 황화수소는 용기에서 조절기로 적절히 조절된 후 metering valve를 거쳐 미세한 양의 가스를 조절하기 위하여 needle valve를 거치면서 유량계에서 조절되었고, 암모니아는 Mass Flow Controller(MFC)를 통하여 공급되며 공기는 air compressor에서 발생되어 공기 필터를 거친 유량계에 주입하여, 황화수소 gas와 혼합한 후 반응에 적합한 농도로 조절하여 기포탑 반응기에 주입하였다.

반응기 하단에는 담체에 고정화된 미생물과 황화수소와 암모니아 혼합가스의 접촉 효율을 증가시키고, 미생물 반응기의 단점인 전단응력을 최소화하기 위하여 0.10 μm 의 필터와 sintered glass를 장치하여 황화수소와 암모니아 혼합gas와 담체에 고정화된 미생물이 효율적으로 반응하게 하였다. 미량의 가스 유량 측정에는 soapfilm flowmeter도 병행하여 사용하였다.

2. 5. 반응 전·후 가스 농도분석

반응에 사용된 황화수소와 암모니아 혼합가스 농도를 측정하기 위하여 반응기 전·후에 가스 측정부위를 설치하였다. 반응기 입구 및 출구농도의 50 ppm 이하 저 농도 황화수소는 황화수소 측정기(Komyo Mb-500, Japan)를 이용하였고, 측정범위는 0~50.0 ppm이다. 50 ppm 이상 황화수소 농도는 Gastec 사의 검지관을 이용하여 검지관법으로 측정하였다. 황화수소 검지관의 측정범위는 다음과 같다. 4 LL은 2.5~60 ppm, 4 M은 25~250 ppm, 4 H는 100~1010 ppm 그리고 4 HH는 0.1~2% 농도 범위 측정에 사용하였다. 암모니아분석은 Gas Chromatograph를 이용하였다. FID (Hewlett Packard, HP6890, column:DB-1{30m×0.25mm×0.25 μm Film Thickness})와 TCD (Shimadzu GC-14B, column:Haysep D{100/200mesh, 10ft ×1/8"})가 부착된 Gas Chromatograph에 의하여 분석하였다.

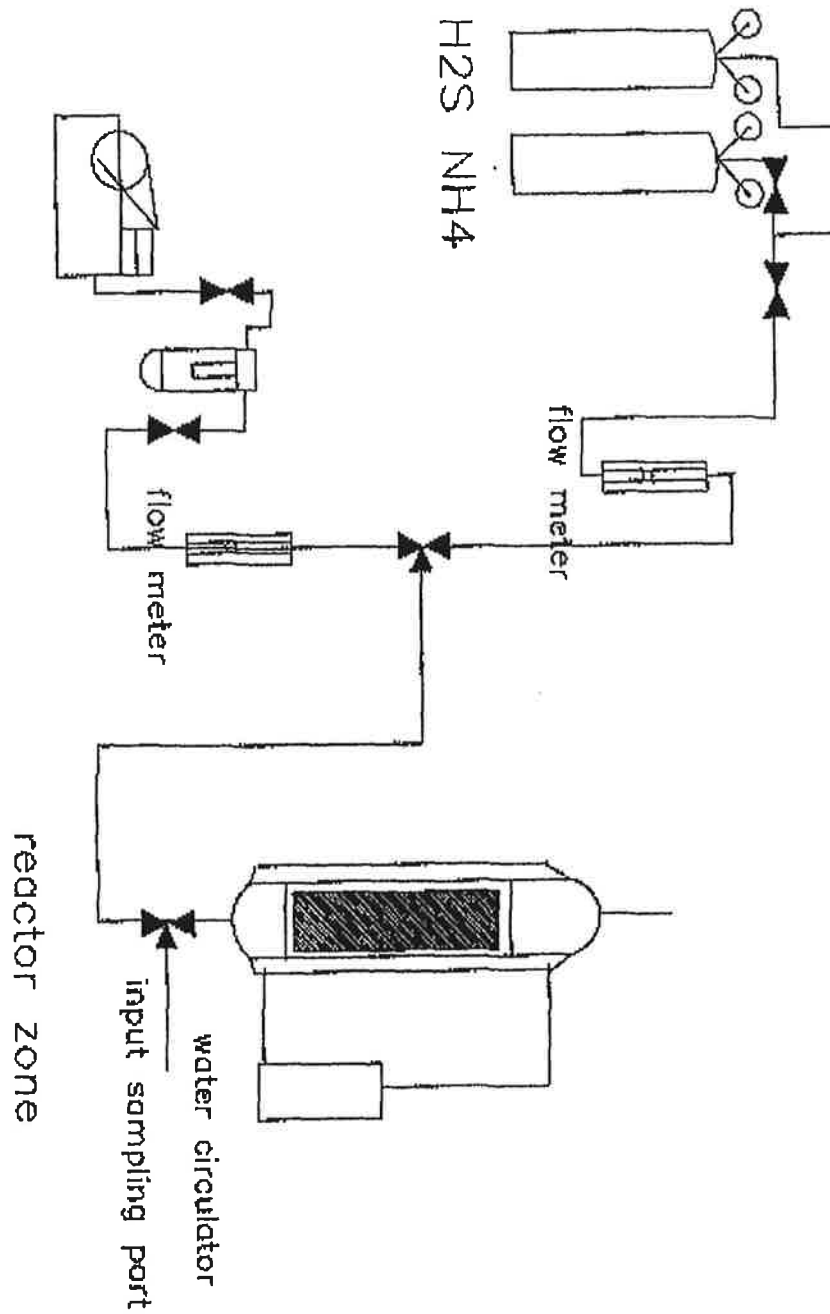


Fig. 4. Schematic diagram of bioreactor system.

2. 6. 주사전자현미경에 의한 PVP 표면관찰

담체에 고정화된 미생물의 구조를 살펴보기 위하여 주사전자현미경을 사용하였다. 먼저 고정화 담체를 0.25 μm 의 필터로 여과하여 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 8 시간 건조한 후 gold coating하여 2000 배율로 관찰하였다. 사용한 기기는 Jeol JSM-804A였다.

미생물을 고정화하기전의 Fig. 5의 SEM 사진은 다공화된 상태로 반응전(A)과 반응후(B)의 사진모두에서 표면이 매우 깨끗한 상태를 보여주고 있다. Fig. 6은 미생물을 고정화한 PVP의 SEM 사진으로 반응전(C)과 반응후(D)의 사진에서 구형의 미생물이 고정화되어 자라는 모습을 보여주고 있다.

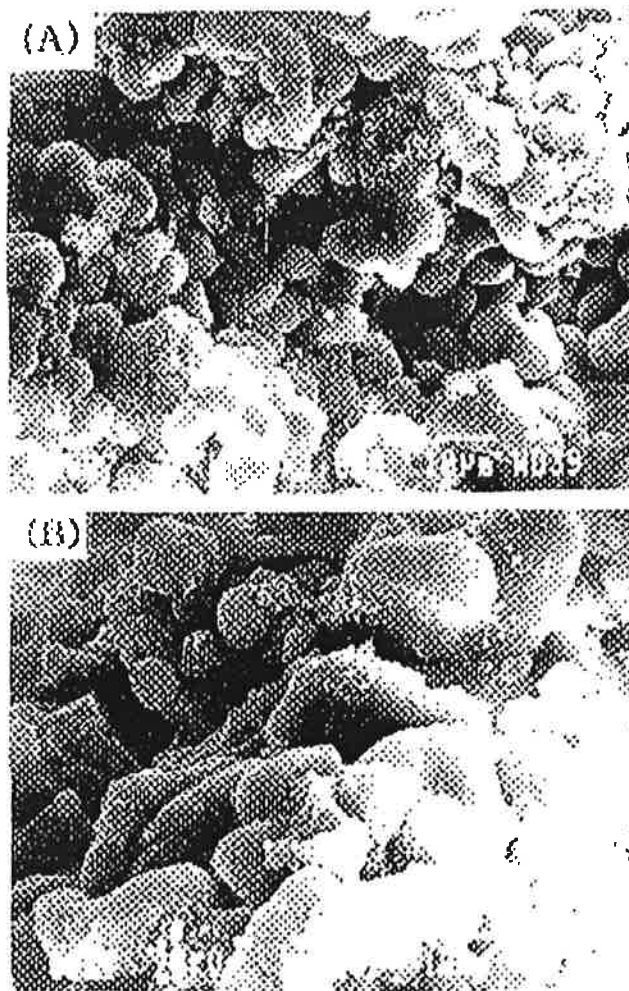


Fig. 5. SEM image of PVP before bacteria immobilized.

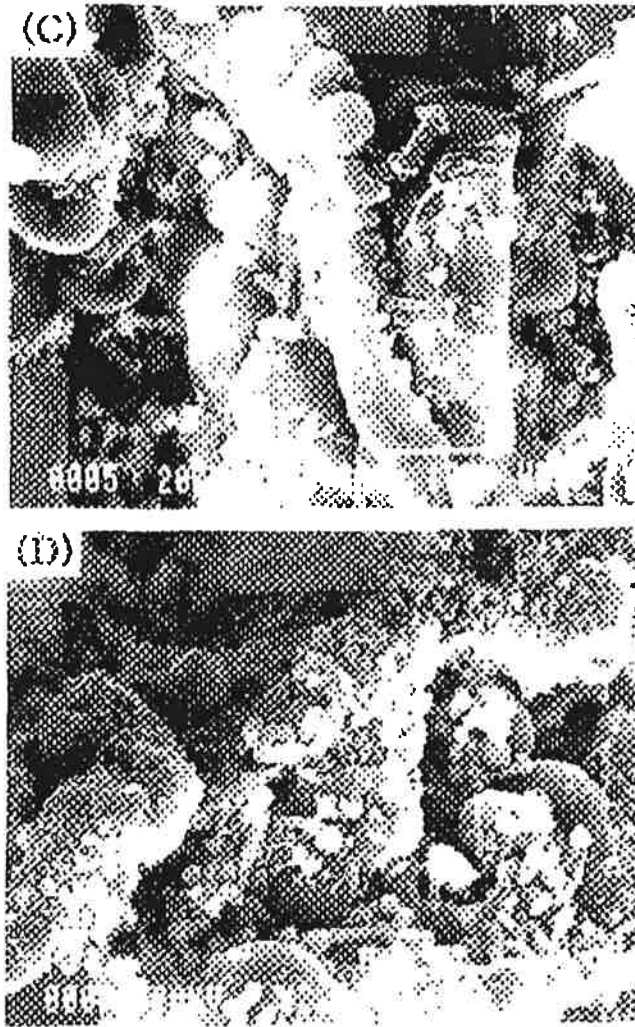


Fig. 6. SEM image of PVP after bacteria immobilized.

2. 7. 원소분석기에 의한 PVP의 분석

고정화 전과 고정화 후, 반응이 진행됨에 따라 사용한 PVP 담체와 활성탄 및 활성 알루미늄의 특성을 조사하기 위하여 원소분석기를 이용하였고, 사용한 기기는 Carlo Erba 사의 원소분석기 EA678였다.

2. 8. 가스 전환율의 정의

기포탑 반응기에 황화수소와 암모니아 혼합가스를 연속으로 주입하면서 반응에 따른 황화수소와 암모니아 혼합가스 전환율은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{전환율 (Conversion, \%)} = \frac{\text{주입가스농도} - \text{유출가스농도}}{\text{주입가스농도}} \times 100$$

단, 황화수소와 암모니아 혼합가스의 전환율은 반응이 정상상태(steady state)에서 운전되고, 황화수소와 암모니아 혼합가스는 주입한 농도로 일정하게 유지되는 것으로 가정하였다.

제 3절 결과 및 고찰

3. 1. PVP에 고정화한 *Thiobacillus* sp. IW.의 황화수소 및 암모니아 산화반응

황화수소와 암모니아가 액상에 의해 흡수되어 제거되는 것인지 아니면 고정화된 미생물에 의해 제거된 것인가를 최종 확인하기 위해 먼저 황화수소와 암모니아의 액상에 대한 기초적인 용해도를 조사해보았다. 즉 황화수소의 물에 대한 흡수량을 조사하고자 증류수 1000 ml에 황화수소와 암모니아를 각각 500 ml/min으로 유지하면서 약 50 ppm 농도로 주입한 결과 황화수소 주입 60 분까지는 100% 제거율을 보였으나 74 분 이후로는 제거율이 급격히 감소하여 더 이상 제거가 되지않았다. 즉 20℃에서 물 1000 ml에 이론적으로 용해될 수 있는 황화수소의 용해도는 약 400 ppm 정도로 나타나 황화수소의 액상에 의한 용해도는 황화수소의 제거에 영향을 거의 미치지 않는 것으로 나타났다. 암모니아는 주입후 100분 경과 후 유출가스중에 암모니아가 검지되었다. 이러한 포화용액을 대상으로 실험을 수행하여 물에 의한 흡수효과를 배제하였다.

Thiobacillus sp. IW.를 담체인 PVP에 고정화하여 황화수소와 암모니아 산화반응을 수행하여 Fig. 7에 나타내었다. 기포탑 반응기에 황화수소와 암모니아 혼합가스를 45 ppm 농도로 연속으로 주입하면 *Thiobacillus* sp. IW.가 고정화되지 않은 PVP 담체 자체는 2 시간 이내에 0%의 전환율을 보였으나, *Thiobacillus* sp. IW.에 고정화된 PVP 담체는 반응시간 2 시간 이후부터는 100% 전환율을 보였다. 위의 결과로 미루어 보아 PVP에 고정화된 *Thiobacillus* sp. IW.가 황화수소와 암모니아의 산화반응이 이루어 짐을 알 수 있었다. 고정화한 *Thiobacillus* sp. IW.는 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응중 정상상태에 이르는 시간이 2 시간으로 다른 연구결과의 *Thiobacilli*와 비교하여(11) 산화반응에 적응하는 시간이 비교적 짧게 나타났다.

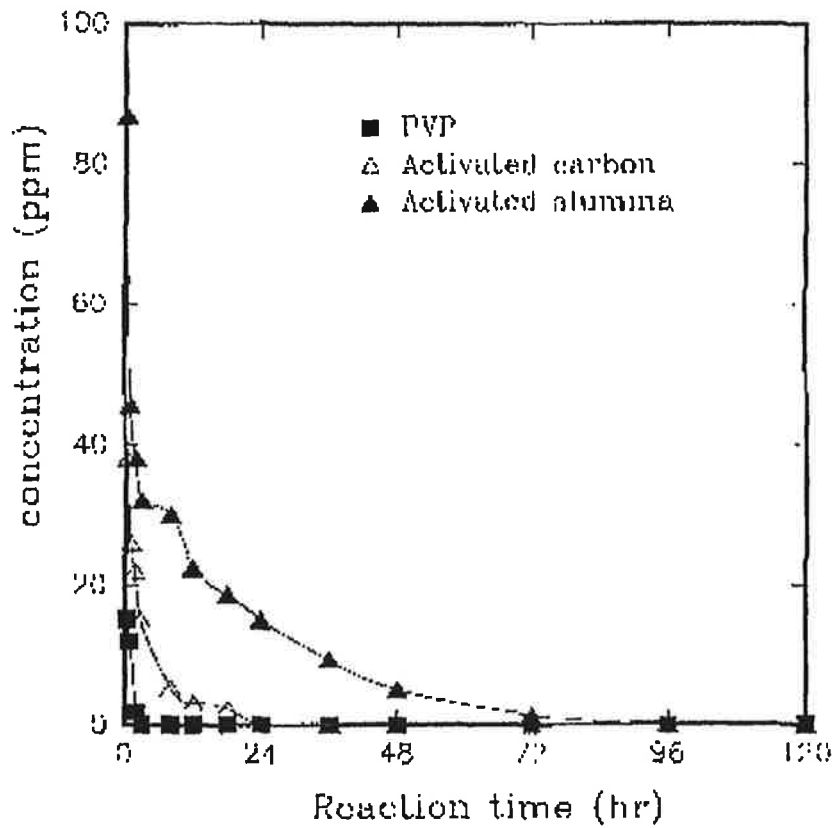


Fig. 7. Comparison of conversion of hydrogen sulfide and ammonia on immobilized PVP and pure PVP. Initial reaction condition were carried on room temperature pH=7.08, H₂S=0.2 ml/min NH₄=0.2ml/min, air flow=2.0 L/min.

Thiobacillus sp. IW.를 PVP에 고정화한 후 황화수소와 암모니아 산화반응에 따른 pH 변화를 보면, 고정화된 *Thiobacillus* sp. IW.의 반응배지는 초기 pH 7.13에서 반응이 진행함에 따라 반응 48 시간에 최대 pH인 7.83을 나타내었고, 이후 pH 7~8로 나타났다. 반응초기에 pH가 증가하는 원인으로 황화수소는 액상에서 pH 9~10 부근에서 HS⁻¹, pH 12 이상에서는 S⁻²가 형태로 해리되므로 초기 pH를 상승하는 원인으로 보였고, 이후 pH는 0.2 범위 내에서 소량 감소하는 현상을 보였다. 이는 반응이 진행됨에 따라 해리된 황화수소의 HS⁻¹, S⁻²가 *Thiobacillus* sp. IW.의 에너지원으로 사용되어 최종 산화물인 sulfate로 산화하므로 배지의 pH를 감소시키는 작용을 하는 것에 기인하는 것으로 보인다.

3. 2. 담체의 종류에 따른 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응

황화수소와 암모니아 혼합가스를 생물학적으로 제거하기 위해서는 활성이 우수한 미생물을 선별하는 것 못지 않게 중요한 일이 고정화 담체를 선정하는 것이다. 지금까지는 활성탄이나 섬유상 토탄 등이 생물학적 방법을 이용한 악취제거의 고정화 담체로 주로 이용되고있다(6).

따라서 본 연구에서는 지금까지 미생물 고정화 담체로 거의 사용되지 않았던 PVP 담체를 사용하여 이들 담체와 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응을 비교하고자 한다. 즉 고정화 담체로 이용되고 있는 상업용 활성알루미나(50 g), 활성탄(25 g) 및 PVP(7.5 g)에 *Thiobacillus* sp. IW.를 고정화하여 담체의 종류에 따라 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응을 비교하였다. 공간속도(SV⁻¹) 100을 기준으로 하여 황화수소와 암모니아 혼합가스를 200 ppm 주입하면서 반응시간에 따라 유출되는 황화수소 농도를 Fig. 8.에 도시하였다. 본 연구에서는 황화수소와 암모니아 산화반응 결과 활성탄은 반응 24 시간, 활성알루미나는 반응 48 시간에 0 ppm으로 안정화되었지만 PVP는 반응 2 시간에 0 ppm으로 안정화되어 PVP가 가장 우수한 고정화 담체로 나타났다. 이는 PVP(bulk density=0.69 g/cm³)가 활성탄(bulk density=0.39 g/cm³)이나 활성알루미나(bulk density=0.17 g/cm³) 보다 더 많은 황화수소와 암모니아 혼합가스를 제거할 수 있는 능력을 함유하고 있기 때문이다(102,108). 이는 담체의 종류에 따른 bulk density가 다르므로 악취제거율에 영향을 미친다는 Choi와 Soda(12)의 보고와 일치하고 있다.

위의 결과로 미루어 보아 PVP가 활성탄이나 활성알루미나 보다 생물학적 방법을 이용한 악취제거에 이용할 우수한 고정화 담체로 사료된다.

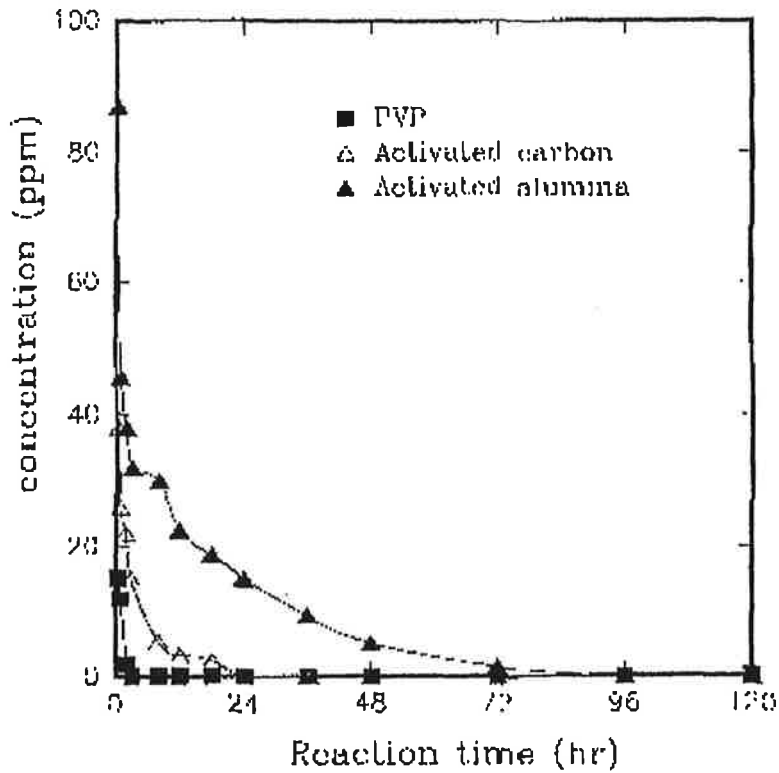


Fig. 8. Comparison of conversion of hydrogen sulfide and ammonia on various carrier. Initial reaction condition were carried on room temperature pH=7.08, H₂S=0.2 ml/min NH₄=0.2ml/min, air flow=2.0 L/min.

3. 3. PVP 담체의 반응시간에 따른 특성

미생물을 담체에 고정화하는 방법은 물리적 방법과 화학적 방법이 존재하나 본 연구에서는 PVP의 구조적 특징을 이용하여 담체에 균주를 흡착시키는 물리적 방법을 사용하였다. 고정화 미생물을 이용하여 황화수소와 암모니아 혼합가스 등을 제거하기 위해서는 활성탄이나 섬유상 토탄 등에 주로 이용되고 있으나, 이들 담체는 단위시간당 단위부피당 과도한 담체량이 소모되고 있다(8).

따라서 본 연구에서는 소량의 담체로 고농도 황화수소와 암모니아 혼합가스를 제거할 수 있는 PVP(polyvinylpyridine)를 직접 제조하여 고정화 미생물 담체로 사용하였다. 제조된 PVP는 백색의 불투명한 구형의 중합된 다공성 고분자 구조로 사용된 PVP 담체의 특징은 Table 2와 같다.

Table 2. The properties of PVP carrier

외관	압축 강도 (g/bead)	건재 밀도 (g/cm ³)	흡수율 (%)	입도 범위 (mesh)	교환 용량 (meq/ml)	최고 조작 온도 (°C)	유효pH 범위	비중
백색 불투명 구상	>1000	0.68	38~41	10~50	2.9	120	0~7	1.18

따라서 본 연구에서는 *Thiobacillus* sp. IW.를 PVP에 고정화하여 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응이 진행됨에 따른 담체에 흡착된 균주의 형태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 사용하였다(Fig. 5., Fig. 6.) 균주를 PVP에 고정화하면 중합되어 있는 공간인 다공성 고분자 부근에 균주가 흡착될 것으로 생각되어 진다.

고정화전 담체는 Fig. 5의 (A)처럼 중합된 구형의 다공성 고분자 그 자체 구조를 나타내고, 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응이 진행된 2 일 후 담체는 Fig. 6의 (B)처럼 다공성 고분자 주위에 균주가 흡착된 것을 볼 수 있다. 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응 15 일 후는 Fig. 5의 (A)처럼 PVP 주위에 조밀하게 균주가 흡착되어 있고, 이들 고정화된 균주가 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응에 참여하고 있는 것으로 보인다. 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응 후 활성을 잃은 PVP 담체는 Fig. 5의 (B)처럼 고정화전의 구조인 다공성 고분자 형태로 변화되어 담체 주위에 흡착되어 있던 균주가 사멸되어 담체로부터 균주의 탈착이 이루어진 것으로 보인다.

담체인 PVP에 *Thiobacillus* sp. IW.를 미생물 고정화전과 고정화한 후 황화수소와

암모니아 혼합가스 산화반응이 진행된 3 일과 5 일에 회수하여 담체의 특성을 원소분석기로 분석하여 이의 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Properties of carrier on non-immobilized PVP and immobilized PVP after 3 day or 5 day in oxidation of hydrogen sulfide

Elemental analysis(%)	Non-immobilized PVP	Immobilized PVP after reaction for 3 day	Immobilized PVP after reaction for 5 day
Nitrogen	14.36	14.28	13.67
Carbon	61.57	54.54	52.84
Hydrogen	9.41	9.28	9.16
Sulfur	0	6.54	14.39

반응이 진행함에 따라 질소, 탄소 및 수소의 조성은 감소하고 있으나 황의 조성비는 증가하고 있다. 이는 고정화 미생물 균주인 *Thiobacillus* sp. IW.가 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응에서 액상에 해리된 HS⁻나 S²⁻를 에너지원으로 사용하여 세포벽 내에 원소상 황을 축적하고 있는 것으로 사료된다.

3. 4. *Thiobacilli*에 따른 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응

생물학적 방법으로 유황계 악취 화합물인 황화수소와 암모니아를 동시에 제거하기 위하여 이용되고 있는 미생물 균주로는 에너지원으로 황화합물을 산화하는 *Thiobacillus*와 *Thiomicrospira*, *Sulfurbacteria* 및 *Hyphomicrobium* 등이 있으나 주로 이용되고 있는 균주로는 황화수소 산화세균인 *Thiobacillus*로 보고되고 있다(12)

따라서 본 연구에서는 황화수소 산화세균인 *Thiobacillus* sp. IW.와 비교균주로 *Thiobacillus thiooxidans*와 *Thiobacillus denitrificans*를 PVP 담체에 고정화하여 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응에 우수한 균주를 선별하기 위한 반응을 수행하였다. 이들 균주를 비교하여 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화 반응의 기본적인 실험을 수행하기 위하여 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 thiosulfate가 포함된 배지에서 배양시간에 따른 세포성장과 배지내의 sulfate와 thiosulfate 농도를 조사한 결과 이들 균주 모두 배양시간이 지남에 따라 sulfate 농도는 증가하고 thiosulfate는 감소하는 경향을 나

타내고 있다. 즉 thiosulfate를 에너지원으로 이용하면서 sulfate로 산화하므로 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응에 직접 이용할 수 있음을 나타내고 있다.

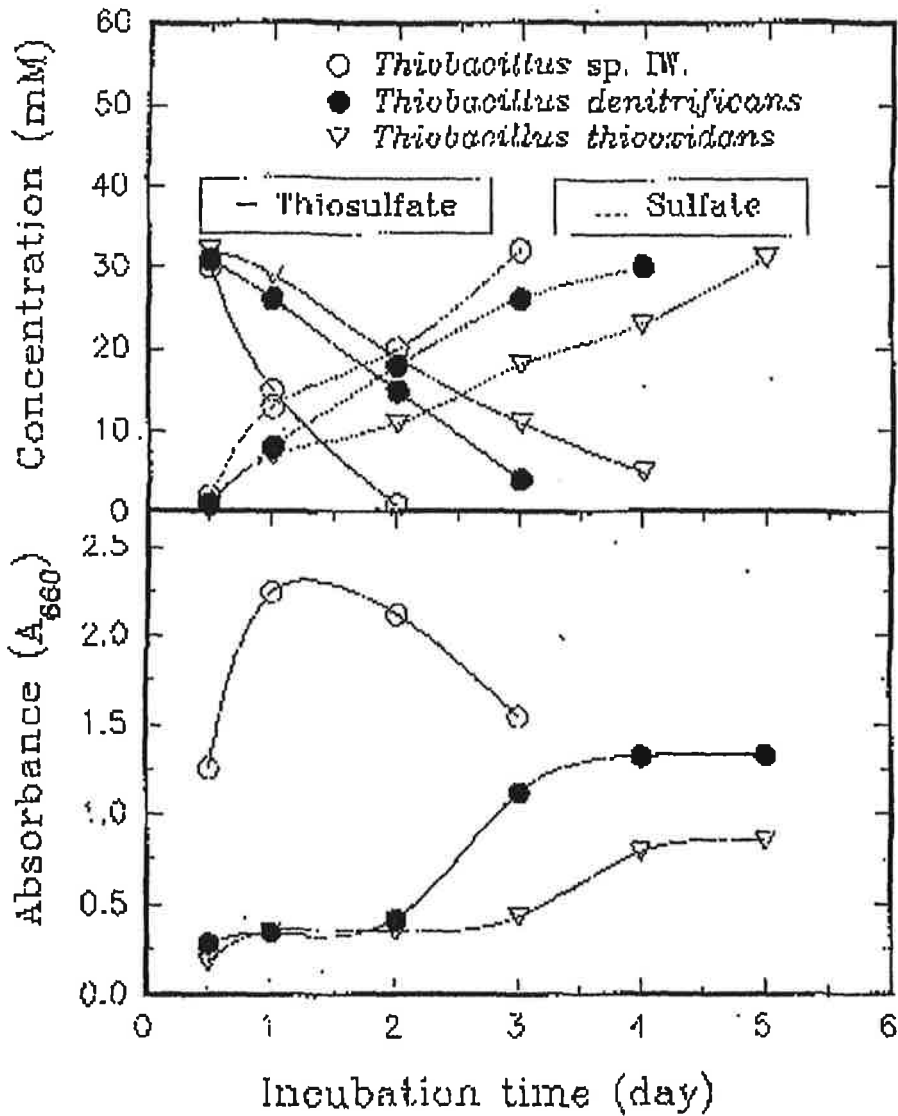


Fig. 9. Thiosulfate oxidation and cell growth with different Thiobacillus in growth medium. Initial pH=7.08, thiosulfate concentration = 32 mM

따라서 황화수소 산화세균인 *Thiobacillus* sp. IW와 비교균주로 *Thiobacillus thiooxidans*와 *Thiobacillus denitrificans*를 황화수소와 암모니아 혼합가스 주입 농도를 약 50 ppm으로 유지하면서 pH에 따른 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화 반응을 조사한 결과 Fig. 10와 같이 세포성장에 따른 최적 pH에서 이들 균주 모두 100% 전환율을 나타내었다. 비교균주로 *Thiobacillus thiooxidans*는 pH 2~4 범위에서 *Thiobacillus denitrificans*는 pH 4~7 범위에서 80% 이상의 전환율을 보여주었으나, *Thiobacillus* sp. IW는 pH 4~9의 비교적 넓은 pH 범위에서도 80% 이상의 높은 전환율을 보이므로 앞으로 약산성 이상의 pH를 함유하는 폐수처리장 같은 곳에 산업적 응용 가능성을 보여주고 있다. 또한 온도에 따른 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화 반응을 조사한 결과 Fig. 10 과 같이 세포성장에 따른 최적 배양온도인 30℃에서 이들 균주 모두 100% 전환율을 보여주었고 25~35℃ 범위에서도 80% 이상의 높은 전환율을 보였다.

따라서 황화수소와 암모니아 혼합가스를 직접 산화하기 위하여 이들 3 종류의 *Thiobacilli*를 PVP 담체에 고정화하여 반응시간에 따라 유출되는 황화수소와 암모니아 혼합가스 농도와 pH 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 황화수소와 암모니아 혼합가스 농도를 200 ppm으로 유지하면서 반응기에 주입하면 *Thiobacillus thiooxidans*는 반응 36 시간, *Thiobacillus denitrificans*는 반응 12 시간에 0 ppm으로 안정화되었지만, *Thiobacillus* sp. IW는 반응 2 시간만에 0 ppm으로 안정화되어 *Thiobacillus* sp. IW가 *Thiobacillus thiooxidans*나 *Thiobacillus denitrificans* 보다 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응에 적응하는 시간이 짧은 균주임을 알 수 있었다. 이는 일반적으로 *Thiobacilli*는 성장속도가 느린 균주로 알려져 있으나 *Thiobacillus* sp. IW는 이미 보고한 바와 같이 69.5 mg/l (18 hr)의 균체를 얻어 Hiroshi(77) 등이 보고한 700 mg/l (8~11 day)나 Imai(80) 등이 보고한 700 mg/l (8 day)보다 단위시간당 단위부피당 생성하는 균체량이 많아 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응에 유용한 균주로 사료된다. 또한 반응시간의 경과에 따른 배지의 pH 변화를 살펴보면 모든 *Thiobacilli*는 점차적으로 pH가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 액상에 해리된 HS^{-1} , S^{-2} 는 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화세균인 *Thiobacillus* species가 최종 산화물인 sulfate로 산화하여 배지의 pH를 감소시키는 결과이다.

위의 결과 등을 토대로 보아 *Thiobacillus* sp. IW가 비교균주인 *Thiobacillus thiooxidans*나 *Thiobacillus denitrificans*보다 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응에 적응시간이 짧았고 pH 변화에도 안정한 균주였고, 반응이 진행됨에 따라 배지의 pH는 점차 감소하였다.

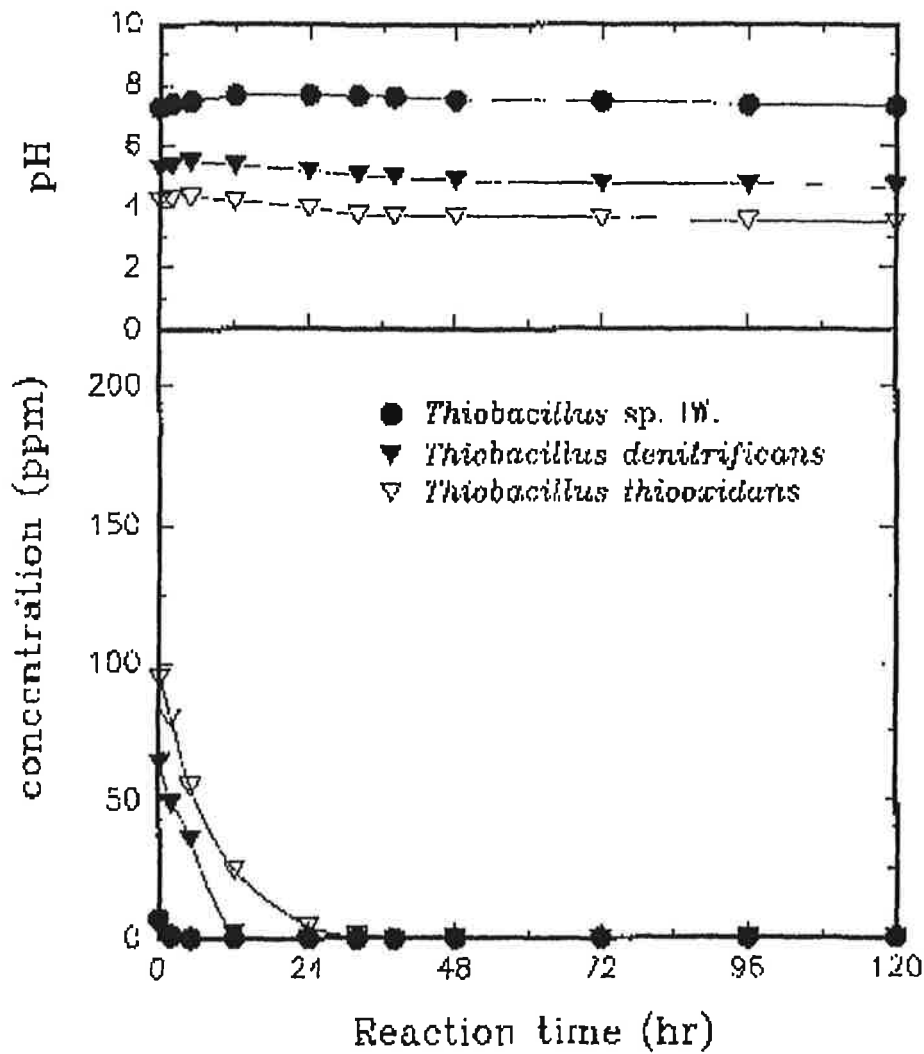


Fig. 10. Comparison of conversion of hydrogensulfide and ammonia with different strains. Initial reaction condition were carried on room temperature pH=7.08, H₂S=0.2 ml/min NH₄=0.2ml/min, air flow=2.0 L/min.

3. 5. 활성을 잃은 PVP의 회수 후 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응

황화수소와 암모니아 혼합가스 반응에서 활성을 잃은 담체인 PVP를 회수하여, 이를 재생하는 것은 중요한 의미를 가지므로 활성을 잃은 담체를 회수 후 재사용은 산업 현장에 응용 가능성을 보여 주는 것이다. 따라서 활성을 잃은 담체인 PVP를 회수하여 증화한 후 고정화하여 재생한 담체와 바로 증화하여 고정화한 담체를 이용하여 황화수소와 암모니아를 200 ppm으로 주입하면서 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응에 대한 전환율과 pH 변화를 Fig. 11에 나타내었다.

산화반응에서 활성을 잃은 담체를 회수 후 재 사용한 담체와 바로 증화하여 고정화한 담체의 전환율은 반응시간 24 시간 이내에는 20% 이내의 차이를 보였지만, 반응시간 48 시간 이후 두 고정화 담체는 100% 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응을 보였다. 또한 pH 감소 범위도 거의 유사한 유형을 보여주어, 활성을 잃은 담체는 100% 회수하여 재 사용할 수 있었다.

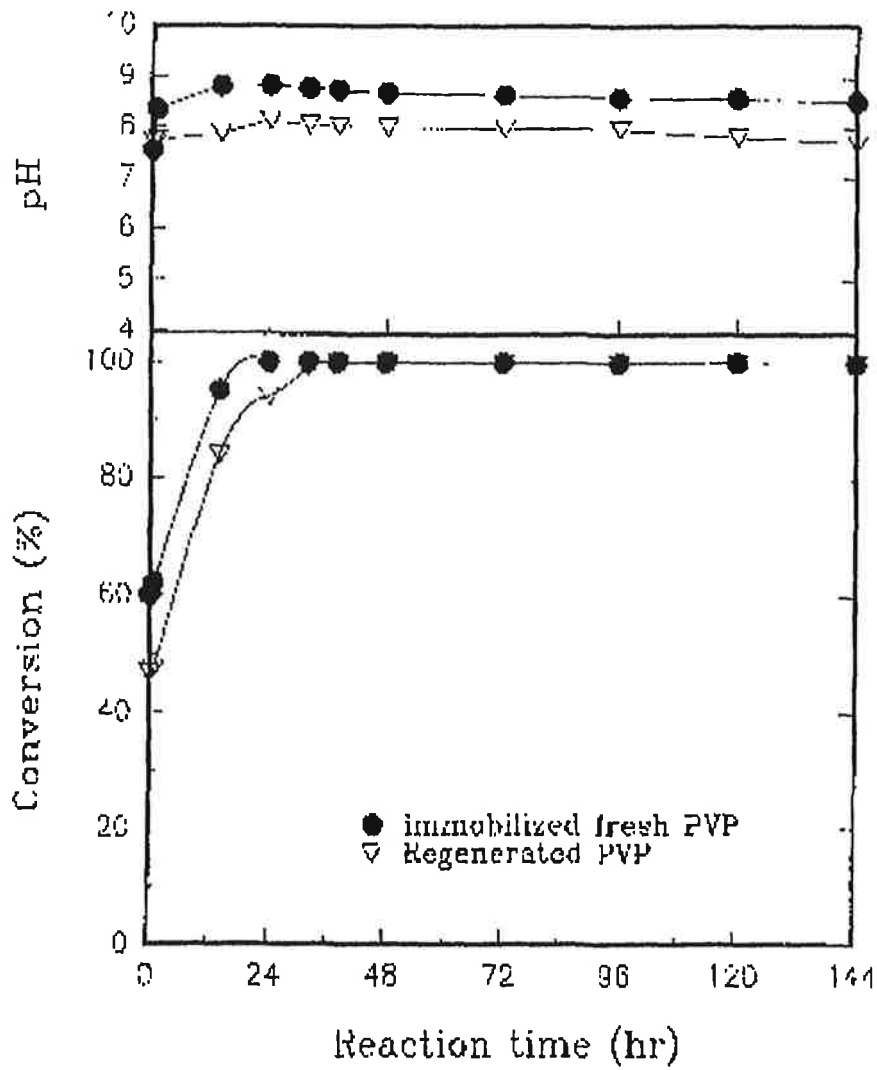


Fig. 11. Comparison of conversion of hydrogen sulfide and ammonia between immobilized PVP and regenerate immobilized PVP as a function of reaction time . Initial reaction condition were carried on room temperature pH=7.08, H₂S=0.2 ml/min NH₄=0.2ml/min, air flow=2.0 L/min.

3. 6. 반응속도론(kinetics)

황화수소와 암모니아를 반응 21 일 동안 200 ppm 농도로 주입하면서 반응시간에 따라 유출되는 농도를 기초로 하여 PVP에 고정화한 미생물을 이용한 황화수소와 암모니아 혼합가스 제거에 따른 반응속도식을 고찰하였다. 반응에 따른 실험조건은 Table 4에 나타내었다.

Table 2. Experimental conditions for immobilization

Inlet H ₂ S conc. (ppm)	Flow rate (ℓ/min)	Dry weight of PVP (kg)	Liquid volume (ℓ)	Density (g-dry/ℓ)	Initial pH
200~2200	2.0	0.0075	1.2	6.25	7.0

반응을 연속흐름이라 가정하고 Michaelis-Menten식에 적용해 보면 다음과 같은 방정식으로 유도해 낼 수 있다.

$$\frac{-dC}{dt} = \frac{V_m \cdot C}{K_s + C} \cdot \frac{a}{SV} \quad \text{--- (1)}$$

C : 황화수소와 암모니아 혼합가스 농도(ppm), t : 시간(d), V_m : 최대제거농도(g-S/kg-dry PVP · d), K_s : 포화농도(ppm), a : 전환계수(kg-dry PVP/g-S), SV : 공간속도(liquid hourly space velocity, d⁻¹)

여기에서 전환계수인 a는 ppm 단위로 다음과 같이 이용하였다.

$$a = \frac{(22.4 \times \frac{273 + T}{273}) \times 10^6}{32.0 \times 1000} \cdot \frac{W}{V} \quad \text{--- (2)}$$

T : 온도(°C), V : 액상반응부피(m³), W : 건조한 PVP량(kg)

(1) 식을 t=0이면 C=C_{in}, t=t이면 C=C_{out} 조건에서 적분하여 정리하면 다음 (3)식을 얻을 수 있다.

$$\frac{at}{SV(C_{in} - C_{out})} = \frac{K_s}{V_m} \cdot \frac{1}{\log_e \frac{C_{in}}{C_{out}}} + \frac{1}{V_m} \quad \text{--- (3)}$$

C_{in} : 황화수소와 암모니아 혼합가스 유입농도(ppm), C_{out} : 황화수소와 암모니아 혼합가스 유출농도(ppm), t : 황화수소와 암모니아 혼합가스 잔류시간

$$(3) \text{식에서 } R(\text{황화수소와 암모니아 혼합가스 제거율}) = \frac{SV(C_{in} - C_{out})}{at},$$

$$C_r = \frac{(C_{in} - C_{out})}{\log_e \frac{C_{in}}{C_{out}}}$$

정의하면 다음 (4), (5) 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{R} = \frac{K_s}{V_m} \cdot \frac{1}{C_r} + \frac{1}{V_m} \quad \text{--- (4)}, \quad \frac{C_r}{R} = \frac{C_r}{V_m} + \frac{K_s}{V_m} \quad \text{--- (5)}$$

식 (5)에서 $\frac{C_r}{R}$ 와 C_r 의 관계를 Wolf-Plot한 결과, V_m 과 K_s 는 직선의 기울기와 절편에서 구할 수 있다.

따라서 반응 결과를 기초로 $\frac{C_r}{R}$ 과 C_r 의 관계를 Fig. 12에 나타낸 결과 V_m 은

52.4(g-S/kg-dry PVP · d)이고 K_s 는 62.88 ppm으로 나타났다. 현재까지의 보고에 의하면 미생물과 담체를 이용한 실험 조건에서 황화수소와 암모니아 혼합가스 제거에 따른 V_m 과 K_s 를 Table 5에 나타내었다.

Table 5. Comparison of maximum removal rate(V_m) and saturation constant(K_s) for hydrogen sulfide as function of different experimental conditions($V_m = \text{g-S/kg-dry PVP} \cdot \text{d}$, $K_s = \text{ppm}$)

Reporter	Inlet H ₂ S conc. (ppm)	V_m	K_s	Carrier	Microorganism	SV (h^{-1})	Dry weight of carrier (g)
This study	200 → 2200(mixed gas)	52.4	62.9	PVP(poly vinylpyridine)	<i>Thiobacillus</i> sp. IW.	100	7.5
Hirai et al ¹³⁾	80 → 150	5.0	55	Peat biofilter	<i>Thiobacillus thio-parus</i>	90	810
Zhang et al ¹⁴⁾	30	4.6	50	Peat biofilter	<i>Hyphomicrobium</i> sp. 155	100	50
Cho et al ¹⁵⁾	100 → 250	33	78	Peat biofilter	<i>Thiobacillus</i> sp. HA43	50	85
Lee et al ⁶⁾	200	11.1	56	Activated carbon fiber	<i>Thiobacillus</i> sp.	100	17
Cho et al ¹⁶⁾	50	5.52	84.7	Peat biofilter	<i>Thiobacillus thio-parus</i> DW44	100	54

Table 5 에 정리한 바와 같이 주로 저 농도 황화수소와 암모니아 혼합가스 제거에 담체로 토탄과 활성탄을 사용하였고, 균주로는 *Thiobacillus* species를 이용하면 최대 황화수소와 암모니아 혼합가스 농도(V_m)는 33(g-S /kg-dry carrier · d)과 포화상수(K_s)는 84.7 ppm 이하로 나타났으나, 본 연구에서 분리한 *Thiobacillus* sp. IW에 PVP 담체를 이용하면 최대 황화수소와 암모니아 혼합가스 제거 농도(V_m)는 52.4(g-S/kg-dry PVP · d)와 포화상수(K_s)는 62.88 ppm을 보여, 지금까지 연구되어온 결과와 비교해 보면 최대 황화수소와 암모니아 혼합가스 농도(V_m)가 수배에서 수 십배 이상 높은 값을 보였다. 또한 고정화 담체로 주로 사용하고 있는 활성탄 등은 공간속도(SV^{-1}) 100을 기준으로 하여 300 ppm 이내의 황화수소와 암모니아 혼합가스를 포함한 유황계 화합물을 처리하기 위하여 단위부피당 다량의 담체가 필요하였지만(9, 10), 본 연구에서 사용한 PVP 담체에 고정화한 균주는 7.5 g 정도의 적은 양으로 2000 ppm 내의 고농도 황화수소와 암모니아 혼합가스를 산화반응할 수 있어 PVP 및 *Thiobacillus* sp. IW.는 우수한 고정화 담체와 분리 균주인 것으로 결론 지을 수 있다.

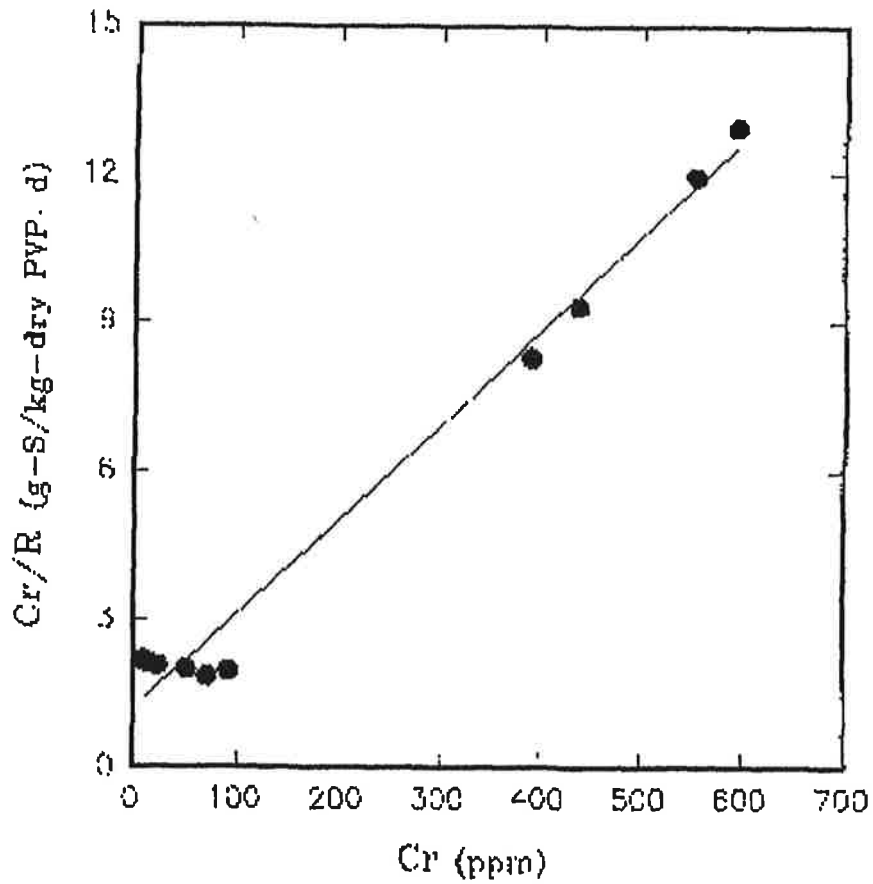


Fig. 12. Kinetic analysis in oxidation of hydrogen and ammonia mixture gas by immobilized *Thiobacillus* sp. IW on PVP. Initial pH=7.12, Mixed gas=0.2-4.5ml/min, air flow rate=2.0 L/min.

제 4절 결 론

Thiobacillus sp. IW.를 PVP에 고정화하여 기포탑 반응기에서 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응을 수행하면 산화반응이 진행되었고, 균주는 PVP 담체 표면에 부착된 형태였다. 고정화한 *Thiobacillus* sp. IW.는 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응에서 정상상태에 이르는 시간이 2 시간으로 적응하는 시간이 짧았으며, 에너지원으로 HS^- , S^2 를 최종 산화물인 sulfate 이온으로 산화하여 배지의 pH를 감소하였고, 최적 pH 범위는 7~8이다.

황화수소와 암모니아 혼합가스 농도를 200 ppm으로 주입하면서 *Thiobacillus* sp. IW.와 *Thiobacillus thiooxidans* 및 *Thiobacillus denitrificans*에 대한 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응과 pH 변화를 비교해 보면, *Thiobacillus* sp. IW.가 *Thiobacillus thiooxidans*나 *Thiobacillus denitrificans* 보다 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응에 적응시간이 짧았고, pH 변화에도 안정한 균주이며 반응이 진행됨에 따라 배지의 pH는 점차 감소하였다. 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응에 고정화 담체로 PVP와 활성탄 및 활성알루미나를 사용한 결과, 미생물 고정화 담체로는 PVP가 가장 우수한 담체로 나타났다. PVP 담체에 고정화된 균주의 담체의 구조를 고찰해 보면, 고정화전의 담체는 증합된 구형의 다공성 고분자 그 자체 형태를 보였고, 고정화 후 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응이 진행된 담체는 다공성 고분자 주위에 균주가 흡착되고, 활성을 잃은 담체는 고정화 전인 다공성 고분자 형태로 고정화 균주가 담체에서 탈착되었다. 고정화 담체의 특성을 원소분석기로 분석해 보면 황의 조성비가 점차 증가하였다. 활성을 잃은 PVP 담체를 회수하여 증합한 후 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응을 수행하면 활성을 잃은 담체는 100% 회수하여 재 사용할 수 있었다. 기포탑 반응기에서 1.2 l 액상배지에 PVP 7.5 g에 고정화하여 황화수소와 암모니아 혼합가스를 공기와 혼합하여 반응기에 200 ppm에서 2200 ppm 분사하여 연속으로 주입하면, 반응 20 일 동안 1800 ppm까지는 100% 전환율을 보였다. 황화수소와 암모니아 혼합가스 45 ppm으로 30 분 적응한 후 1000 ppm, 2000 ppm, 2500 ppm으로 주입하면 반응 18 일 동안 2000 ppm까지는 100% 전환율을 유지하였고, 반응중 pH 감소 범위는 2.0 이내로 안정하였다. 황화수소와 암모니아 혼합가스 산화반응 특성에 따른 반응속도식을 Michaelis-Menten 방정식에 적용해보면, 최대 황화수소와 암모니아 혼합가스 제거 농도는 52.4(g-S/kg-dry PVP·d)와 포화상수는 62.88 ppm으로 나타나, 공간속도가 동일한 조건에서 활성탄이나 토탄 및 *Thiobacillus* species를 이용한 최대 황화수소와 암모니아 혼합가스 농도(V_m)보다 수배에서 수 십배 이상 높은 것으로 나타났다.

제 5절 참고 문헌

1. Fujimura, Y.K., and Kuraishi, H., "Characterization of *Thiobacillus novellus* and its thiosulfate oxidation", J. Gen. Appl. Microbiol., Vol. 26, pp. 357-367 (1980).
2. Gerhardt, P., Murray, R.G.E., Costilow, R.N., Nester, E.W., Wood, W.A., Krieg, N.R., and Phillips, G.B., "Manual of methods for general bacteriology", ASM, Washington (1981).
3. Silverman, M.P., and Lundgren, D.G., "Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans* I. an improved medium and a harvesting procure for securing high cell yields", J. Bacteriol., Vol. 72, pp. 642-647 (1959).
4. Wu, W.T., and Wu, J.Y., "Airlift reactor with net draught tube", J. Ferment. Bioeng., Vol. 70, pp. 359-361 (1990).
5. Jang, Y., "Promotion of oxygen transfer in three-phase fluidized-bed bioreactor by floating bubble breakers", Biotech. and Bioeng., Vol. 37, pp. 580-586 (1986).
6. Lee, S.K., and Shoda, M., "Biological deodorization using activated carbon fabric as a carrier of microorganisms", J. Ferment. and Bioengin., Vol. 68(6), pp. 437-442 (1989).
7. Espejo, R.T., and Romero, P., "Growth of *Thiobacillus ferrooxidans* on elemental sulfur", Appl. Environ. Microbiol., Vol. 53, pp. 1907-1912 (1987).
8. Cha, J.M., "A study of oxidation of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus* sp. on pvp and Fe-chelates catalyst", Master Thesis, Chosun University (1994).
9. Kawabata, N., and Oda, M., "Improvement of aerobic treatment process by cross-linked polyvinylpyridine", Biotech. and Bioeng., Vol. 34, pp. 1045-1049 (1989).
10. Kircher, K., Hauk, G., and Gehm, H.J., "Exhaust gas purification using

- immobilized monocultures (biocatalysts)", *Appl. Microbiol. Biotech.*, Vol. 26(3), pp. 576-587 (1987).
11. Cho, K. S., Hirai, M., and Shoda, M., "Enhanced removability of odorous sulfur containing gases by mixed cultures of purified bacteria from peat biofilters," *J. Ferment. Bioengin.*, Vol. 73(3), pp. 219-224 (1992).
 12. Chol, J.J., and Soda, M., "Removal of hydrogen sulfide, methanethiol and dimethyl sulfide by wet activated carbon fiber", *Environ. Sci.*, Vol. 5(3), pp. 163-171 (1992).
 13. Hirai, M., Zhang, L.M., and Shoda, M., "Removal characteristics of dimethyl sulfide, methanethiol and hydrogen sulfide by *Hyphomicrobium* sp. I55 Isolated from Peat Biofilter", *J. Ferment. Bioeng.*, Vol. 72, pp. 392-396 (1991).
 14. Zhang, L., Hirai, M., and Shoda, M., "Removal characteristics of dimethyl sulfide, methanethiol and hydrogen sulfide by *Hyphomicrobium* sp. I55 isolated from peat biofilter," *J. Ferment. and Bioengin.*, Vol. 72(5), pp. 392-396 (1991).
 15. Cho, K.S., Hirai, M., and Shoda, M., "Degradation characteristics of hydrogen sulfide, methanethiol, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide by *Thiobacillus thioparus* DW44 isolated from peat biofilter", *J. Ferment. Bioeng.*, Vol. 71, pp. 384-389 (1991).
 16. Cho, K.S., Hirai, M., and Shoda, M., "Enhanced removal efficiency of malodorous gases in a pilot-scale peat biofilter inoculated with *Thiobacillus thioparus* DW44", *J. Ferment. Bioeng.*, Vol. 73, pp. 46-50 (1992).

제 3장 광촉매를 이용한 악취 제거 기술개발

제 1절 서 론

돈사와 같은 유기물의 분해가 왕성한 곳에서는 공기가 차단된 상태에서 혐기성 분해가 촉진되고 결과적으로 다량의 메탄이 발생한다. 메탄이외에도 질소화합물이나 황화합물이 발생하지만 유기물중에는 탄소가 가장 많기 때문에 결과적으로 메탄이 가장 많이 발생한다. 메탄은 높은 독성을 가진 화합물은 아니지만 폐쇄된 공간에서 질식이 유발될 수 있다. 현재 지구온난화를 일으키는 물질중 메탄의 기여율은 약 18%이고, 그 농도는 연간 0.9%의 비율로 증가하고 있다고 추정되어지고 있다. 더욱이 지구의 온실효과에 미치는 메탄의 영향은 이산화탄소의 약 30배 이상이라고 보고되어지고 있다(1).

메탄은 매우 반응성이 없는 분자로 C-H의 결합강도가 $[D(C-H)=438.8 \text{ KJ/mol}]$ 이고 높은 이온화 전위(12.5 eV), 낮은 양성자 친화도(4.4 eV), 산도($pK_a=48$)가 낮다. 메탄은 매우 반응성있는 화학종과 반응할 수 있지만 분자구조가 안정되어 반응이 시작되려면 높은 온도 또는 압력이 요구된다(2). 따라서 메탄을 낮은온도와 압력에서 분해하기 위해서는 반응활성화에너지를 감소시켜주는 촉매가 요구되며 최근 광촉매에 의한 유기물의 분해에 관한 기술적인 진보가 많이 이루어 졌다. 광촉매란 필요한 파장내의 빛을 흡수하여 화학적 반응이 일어나도록 도와주는 물질을 말하는데, 이러한 광촉매는 광조사하에서 산소나 물 등을 산화제로 하여 유기물을 이산화탄소와 물로 완전히 산화시킨다. 광촉매 산화반응의 장점은 과산화수소나 오존 등의 산화제를 추가하지 않고도 단순히 산소만을 공급함으로써 충분한 효과를 거둘 수 있다는 점이다. 광촉매로 사용되는 물질로는 TiO_2 , ZnO, ZnO_2 , CdS, MoS_2 등이 있는데, 여러 광촉매 중에서 가장 많이 이용되고 있는 것은 TiO_2 인데, 이 물질은 독성이 없고, 물에 용해되지 않으며, 빛에 의한 분해 반응이 일어나지 않고, 비교적 값이 저렴한 장점을 가지고 있다. 그러나 밴드갭에너지(bandgap energy, E_{bg})가 3.3eV로 비교적 높기 때문에 에너지가 큰 자외선 부근의 빛($\lambda \leq 388nm$)이 요구되는 단점이 있다(3).

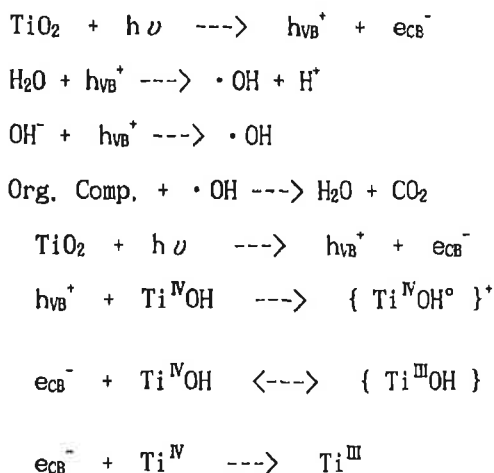
TiO_2 광촉매 산화시스템은 대기와 수질 내에 함유된 유기화합물의 효율적인 제거방법으로서, 반도체는 그 밴드갭이상의 에너지를 갖는 파장의 빛으로 여기시키면 반도체 내부에 전자·양공이 생성된다. 이 전자·양공을 표면에 발생시켜 흡착물질과 반응시키면 산화·환원 반응이 일어나게 된다. 이것을 광촉매 반응이라 부른다. 산화티타늄의 밴드갭은 약 3eV로써 파장으로는 약 400nm, 즉 400nm이하의 자외선을 쬐이면 반응이 진

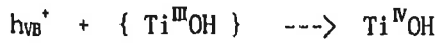
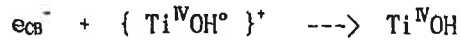
행된다. 산화티타늄의 특징은 여기 전자가 갖는 환원력보다도 양공이 갖고 있는 매우 강력한 산화력에 있다. 양공의 위치에너지를 전위로 표시하면 수소기준전위로 약 +3eV이다. 이것을 열에너지와 비교하면 400nm의 광자가 갖고 에너지는 30000°C이상의 열에너지와 상응한다. 즉 산화티타늄에 빛을 쬐이면 표면이 30000°C이상의 열을 받고 있는 것과 같은 상태라 볼 수 있는 것이다. 이와 같은 고온에서는 모든 물질은 바로 산화되어 버린다. 즉 유기화합물은 이산화탄소와 물로 분해된다. 광촉매 반응은 이런 반응을 상온에서 달성하는 것과 같다. 즉 이산화티타늄의 전자가 광여기 되었을 때 갖는 강력한 산화력을 이용하여 환경오염물질을 산화 분해시키는 것이다(4).

광촉매 산화반응은 Fig. 1 과 같이 진행된다. TiO₂ 반도체 표면에 빛에너지의 조사가 이루어지게 되면 TiO₂ valence band에 있는 전자가 conduction band로 전이되게 되고 valence band에는 전자가 비어있는 positive hole을 남기게 된다. 이 때 전자가 전이되는데 필요한 광에너지는 band gap에 해당하는 약 3.2eV 정도의 에너지가 필요하며 390nm보다 적은 파장이 이에 해당된다. 이렇게 생긴 e⁻_{cb}(conduction band에 남은 positive hole), h⁺_{vb}(valence band 에 남은 positive hole)은 TiO₂ 표면에서 확산·이동하게 된다(5).

이때, TiO₂ 입자표면에 있는 물이나 OH⁻ 등이 양공과 반응하여 ·OH 라디칼을 생성하게 되고 이들이 TiO₂ 입자표면에 흡착되어 있는 유기물을 산화하여 H₂O 와 CO₂ 등의 무해한 화합물로 분해시키게 된다(6).

일반적으로 TiO₂ 에 대한 광촉매의 메카니즘은 다음과 같이 단계적으로 진행된다.





여기서 TiOH는 초기 TiO₂ 표면에서의 수화물이며 e_{CB}^- 는 Conduction Band 이고, $h\nu^+$ 는 Valence Band hole, $\{ Ti^{IV}OH^\circ \}^*$ 는 표면에 흡착된 VB hole(즉, surface-band hydroxyl radical)과 $\{ Ti^{III}OH \}$ 는 표면에 흡착된 CB 전자이다(4,5).

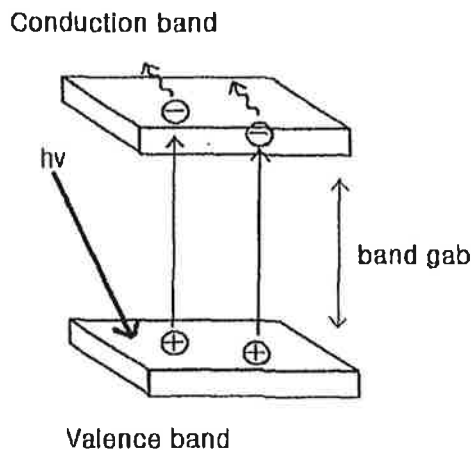


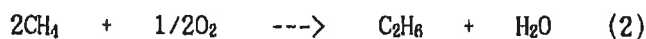
Fig. 1. Schematic diagram of photocatalytic reaction involved in semi-conductor photocatalyst.

메탄의 산화반응 중에서 촉매를 이용한 반응의 일반적인 반응식은 다음과 같다.

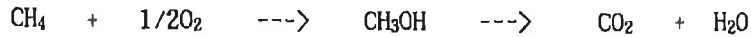
① Partial oxidation of methane to methanol



② Oxidative coupling of methane

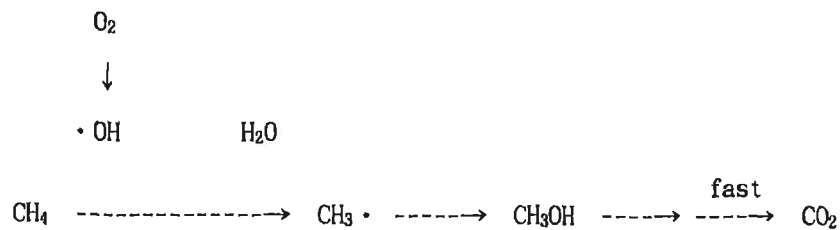


(1)에서 메탄의 산화반응은 CH₃OH에 멈추지 않고 매우 빠른 속도로 최종적으로 이산화탄소와 물을 생성하게 된다.

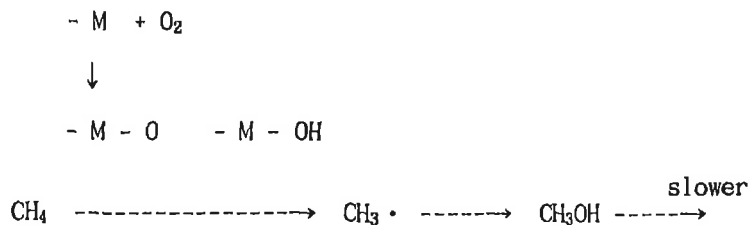


촉매에 의한 메탄의 완전산화 및 부분산화반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

① Combustion



② Selective catalytic oxidation



연소에서는 산소를 포함한 간단한 반응은 높은 온도에서 반응이 발생한다. 극단적으로 반응하는 것, ·OH와 같은 비선택적인 라디칼과 다른 C-H bond의 상대적인 반응성이 bond strength에 의해 결정되는 것에 관계가 있다. 알코올의 C-H bond는 alkane의 C-H bond 보다 매우 약하기 때문에 메탄올이 쉽게 분해되어 버린다. 이산화탄소와 물로 되는 일방적인 완전 산화 때문에 원하는 생성물의 유효 수득율을 얻기가 매우 어렵다.

제 2절 재료 및 방법

2. 1. 광촉매 재료

석영관 (40 ϕ \times 300mm Phillips Co.)을 지지대로 하여 TiO₂ Tablet (Merckd-6100 Darm Stadt Co.; Density : 4260, Z-Ratio : 0.4)를 이용하였으며, TiO₂ Tablet에 Electro beam(5kv) 발생기(Leybold Infcon Inc.)를 이용하여 1800~2200°C의 증발 온도이상으로 높여 TiO₂를 증발 시키고 로내 온도는 310°C, 증착율은 2.5~4.0Å/sec를 유지하고 내부압력을 2.0×10^{-6} torr의 진공하에서 증착용 석영관을 1000rpm으로 회전시키면서 7000Å의 두께로 증착시켰다. 박막을 200°C에서 Annealing 시켰다. 광촉매 박막에 대한 자외선투과율은 350nm이하의 거의 흡수됨을 보여 주었으며 증착된 촉매의 XRD 측정결과 결정구조는 Anatase 결정형 함량이 많은 Powder와 유사하게 나타났다.

2. 2. 분석기기

본 실험에서는 Gas Chromatograph 중에서 FID (Hewlett Packard, HP6890, column:DB-1{30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m Film Thickness})와 TCD (Shimadzu GC-14B, column:Haysep D{100/200mesh, 10ft \times 1/8" })가 부착된 Gas Chromatograph에 의하여 분해생성물을 분석하였다. 또한 분해생성물을 보다 정확히 확인하기 위하여 GC-MS(JEOL JMX-AX505WA, CI mode)를 사용하였으며 이 peak들은 Wiley Library를 이용하여 물질구조를 확인하였다.

HITACH U-3000 Spectrophotometer를 사용하여 광촉매 투과율을 조사하였고 램프의 자외선 강도는 Digital Radiometer(DRC-100H)를 이용하여 측정하였다.

2. 3. 실험장치

본 실험은 두가지 형태의 반응기를 사용하였다.

① 반응기A는 Tumbler 형태(3.3ℓ, 100 ϕ \times 600mm)로서 내부에 유기물 흡착이 없도록 하기위하여 스테인레스 스틸 재질로 제작하였으며 TiO₂를 증착한 석영관(40 ϕ \times 335mm)를 반응기 내부에 부착하였다. 석영관 내부에 방전관 길이(20 ϕ \times 440mm)의 고압수은등 400W를 부착하였다.(Fig. 2, Fig. 3) 그리고 batch 형태로 반응물을 재순환 시키기 위

하여 feedback pump를 설치하였다. 실험재료는 고순도 메탄가스, 공기, 일산화질소 가스를 사용하였으며 가스의 유량은 Gas Mass Flow Controllers (Cole-Parmer)를 이용하여 조절하였다.

② 반응기B는 pyrex 재질의 tablet reactor(5.9 l, 50 ϕ × 1000mm)를 제작하였으며 TiO₂를 증착한 석영관(25 ϕ × 1000mm)를 반응기 내부에 부착하였다. 석영관 내부에 39W의 UV램프(16 ϕ × 825mm)를 부착하였다(Fig. 4). 실험재료는 고순도 메탄가스, 공기, 일산화질소 가스를 사용하였으며 가스의 유량은 Gas Mass Flow Controllers (Cole-Parmer)를 이용하여 조절하였다.

거리에 따른 UV intensity를 Fig. 5 에 나타내었다. 본 실험에 사용된 UV램프((주)한성자외선)는 240~260nm의 파장범위를 가지고 있다.

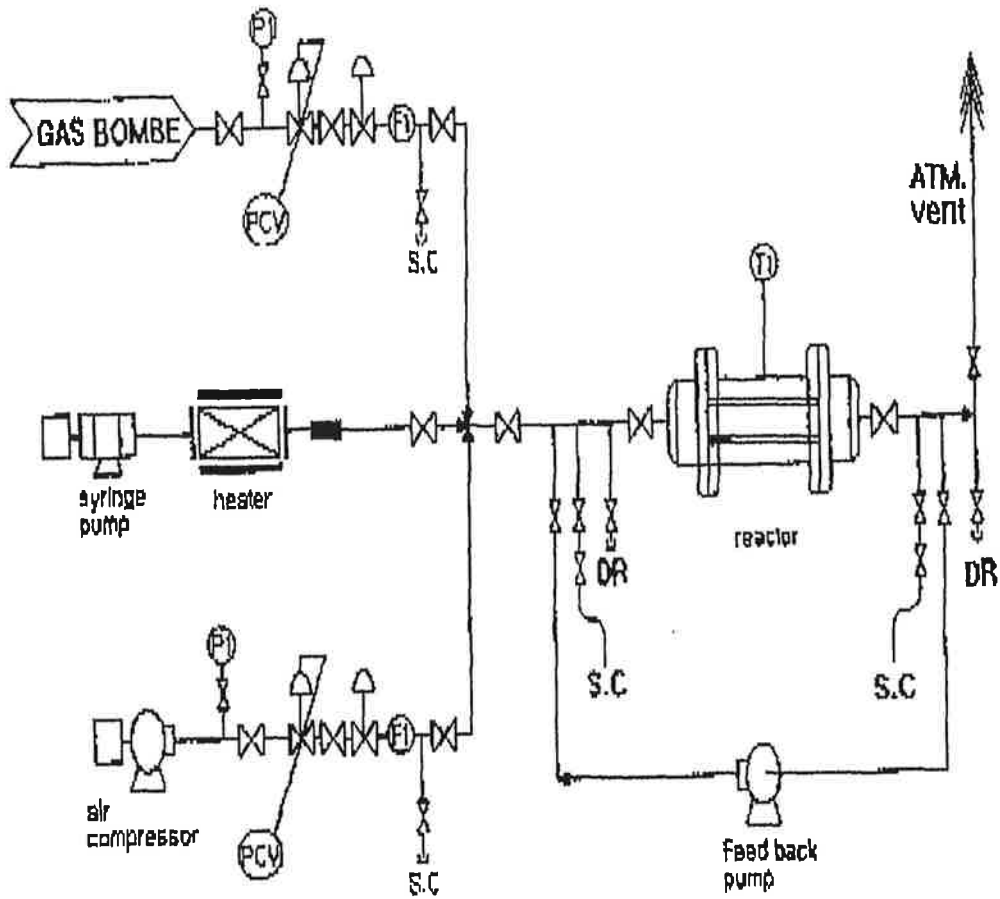


Fig. 2. Schematic diagram for photocatalytic reaction with high-pressure lamp.

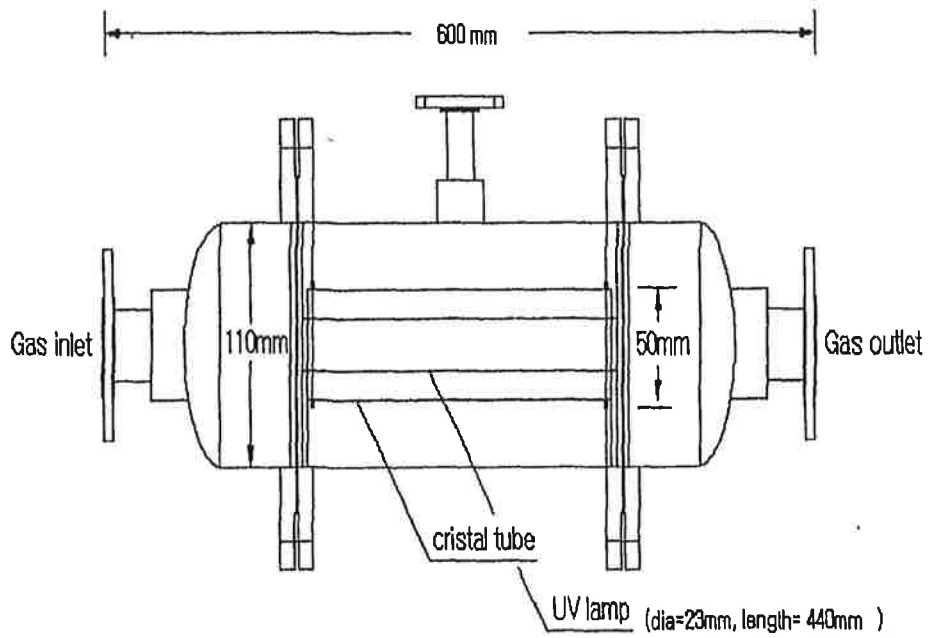


Fig. 3. Schematic photocatalytic reactor diagram with high pressure Hg lamp(UV lamp:400W)

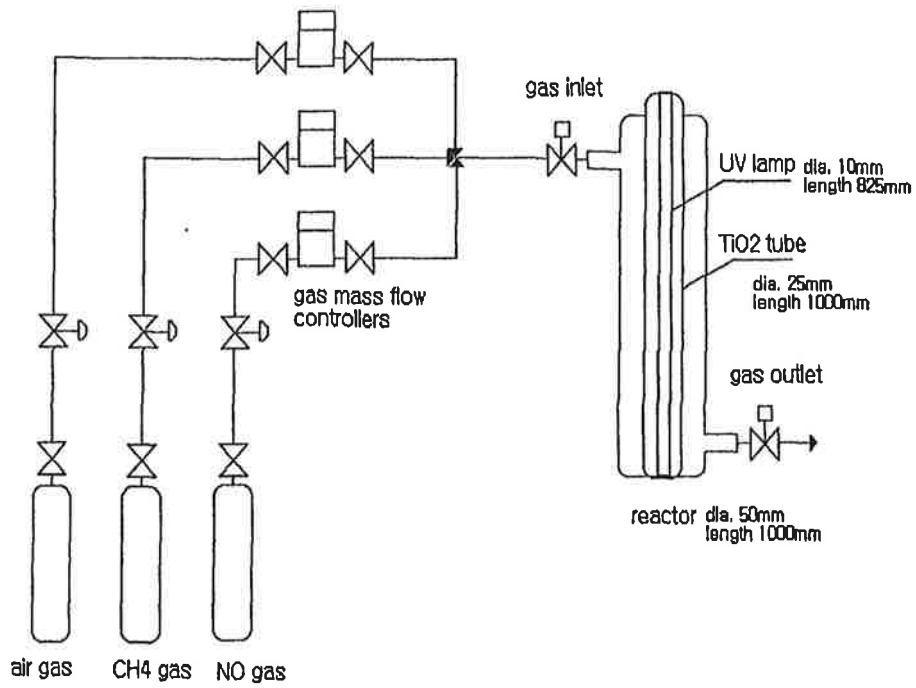


Fig. 4. Schematic diagram for photocatalytic reaction with low-pressure lamp.

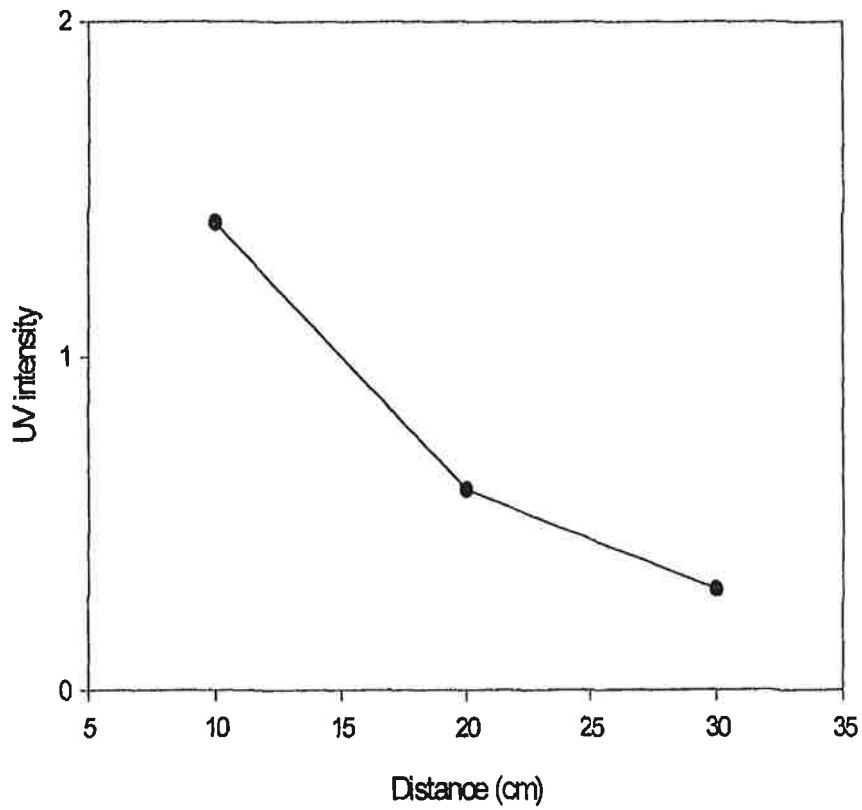


Fig. 5. UV intensity(W/cm^2) vs distance from the lamp for high pressure Hg Lamp.

2.4. 실험방법

2.4.1. 메탄의 산화반응실험

0.1% V_2O_5 와 0.25% V_2O_5 를 함유시킨 V_2O_5/SiO_2 촉매 두가지를 사용하여 반응실험을 하였다. 첫 번째 실험은 일산화질소를 주입하지 않고 메탄과 공기의 비율을 1:1로 하고 주입량은 40ml/min로 하여 반응실험을 하였으며 두 번째 실험은 메탄과 공기의 비율을 1:1로 하고 일산화질소를 5.2mol%, 10.5mol%, 15.8mol%, 21.1mol%, 31.6mol%로 증가시켜 반응실험을 하였다. 반응온도는 350℃, 400℃, 450℃, 500℃, 550℃, 570℃까지 증가시켜서 실험을 하였으며 각 반응온도에서 반응물을 분석하였다.

광촉매에 의한 산화반응실험은 TiO_2 가 증착된 석영관에 39W의 저압 UV램프를 이용하여 반응실험을 하였다. 메탄과 공기는 60ml/min로 주입하였으며 연속식 반응실험과 Batch 형태의 반응실험을 하였다. 메탄과 공기에 일산화질소를 추가하여 반응을 시켰으며 메탄, 공기와 일산화질소의 비율은 1:1:1, 1:1:2, 1:1:3, 1:1:5, 1:1:10, 1:1:15로 일산화질소의 농도를 증가시키면서 실험을 하였다. 반응시간은 10시간으로 하였으며 매 시간마다 반응결과를 측정하였다.

TiO_2 가 증착된 석영관에 400W의 고압 수은램프를 이용하여 반응실험을 하였다. 메탄과 공기는 60ml/min 주입하였으며, 일산화질소를 추가하여 Batch 형태로 반응실험을 하였다. 메탄과 공기, 일산화질소는 1:1:1, 1:1:2, 1:1:5 비율로 하여 반응실험을 하였다.

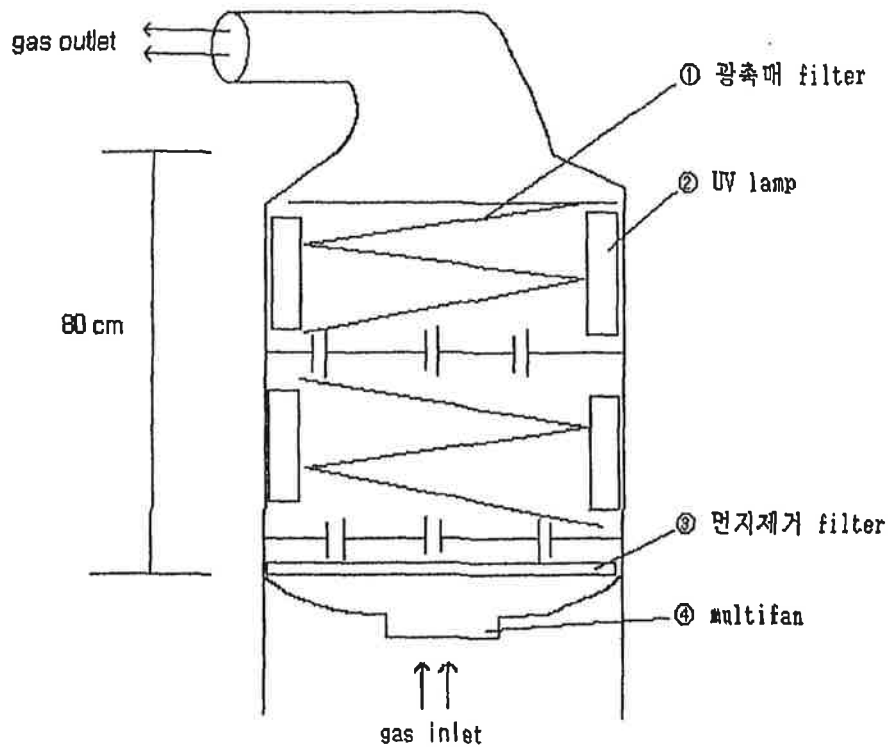
2.4.2. 광촉매 악취 정화기의 제작

① 악취 분해용 광촉매 filter는 □ 1mm로 제작된 stainless steel망에 CEM사에서 제조한 TiO_2 (5~20 nano size)5%과수 sol. 과 binder를 1:1로 혼합한후 30분간 deep coating하여 800℃에서 30분간 열처리 하였다.

② 오존의 발생량을 최소화하기 위하여 정화기 본체 한모서리에 일반 UV lamp 2개씩 네 모서리에 총8개를 부착하였다.

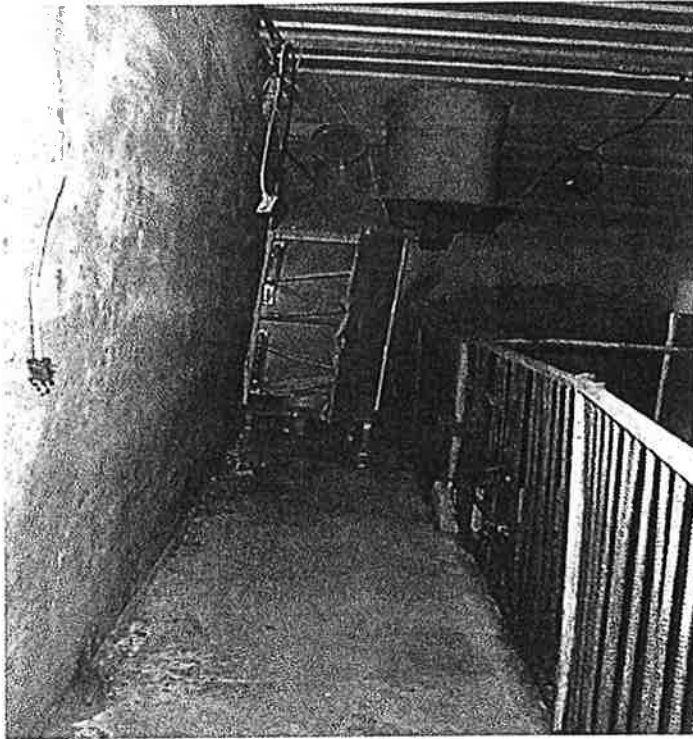
③ 악취 정화기 하단부에는 정화기 내부에 유입되는 먼지를 차단하기 위하여 먼지제거용 filter를 부착하였다.

- ④ 정화기 내부에 공기를 유입시키기 위해 Multifan Inc.에서 제작한 6E56Q(240V 50Hz, Max.900rpm, 9930 m³/h) 제품을 부착하였고 gas분해율 측정시 공기의 유입량은 6400 m³/h로 하였다.
- ⑤ 정화기 본체는 밑면 60cm의 정사각형으로, 높이80cm로 제작하였다.
제작한 광촉매 악취정화기는 다음과 같다.



2.4.3 광축매 악취 정화기의 설치

정화기는 전북 김제시 청하면에 위치한 영창축산 무창비육돈사내에 설치 하여 악취 분해율을 측정하였다. 설치는 다음과 사진과 같다.



제 3절 결과 및 고찰

3.1. 티타니아계 촉매의 산화반응

3.1.1. 저압램프(low-pressure lamp)에 의한 메탄의 산화반응

Fig. 4의 반응기를 사용하여 메탄의 산화반응을 수행하였다. 일산화질소의 함유량을 1:1:1에서 1:1:15까지 증가시켜 반응을 수행하였다. 반응시간과 일산화질소 함유량에 따른 메탄의 전환율을 Fig. 6에 나타내었다.

저압램프(39W)를 사용하여 반응을 시켰을때 메탄의 전환율은 평균적으로 30%정도의 전환율을 나타내고 있다. 다양한 일산화질소 함유량에 따른 메탄의 광촉매 반응으로 생성된 메탄올의 수득율은 Fig. 7과 같다.

저압램프에 의한 광촉매 반응에서 일산화질소의 함유량이 증가할수록 메탄올의 수득율이 높게 나타났다. 그리고 일산화질소 함유량 비율이 1:1:15일때, 메탄올의 수득율이 가장 높게 나타났다.

일산화질소는 메탄의 산화반응을 촉진시키는 역할을 하여 일산화질소를 증가시킬수록 메탄의 산화반응이 잘 일어나는 경향을 보였다.

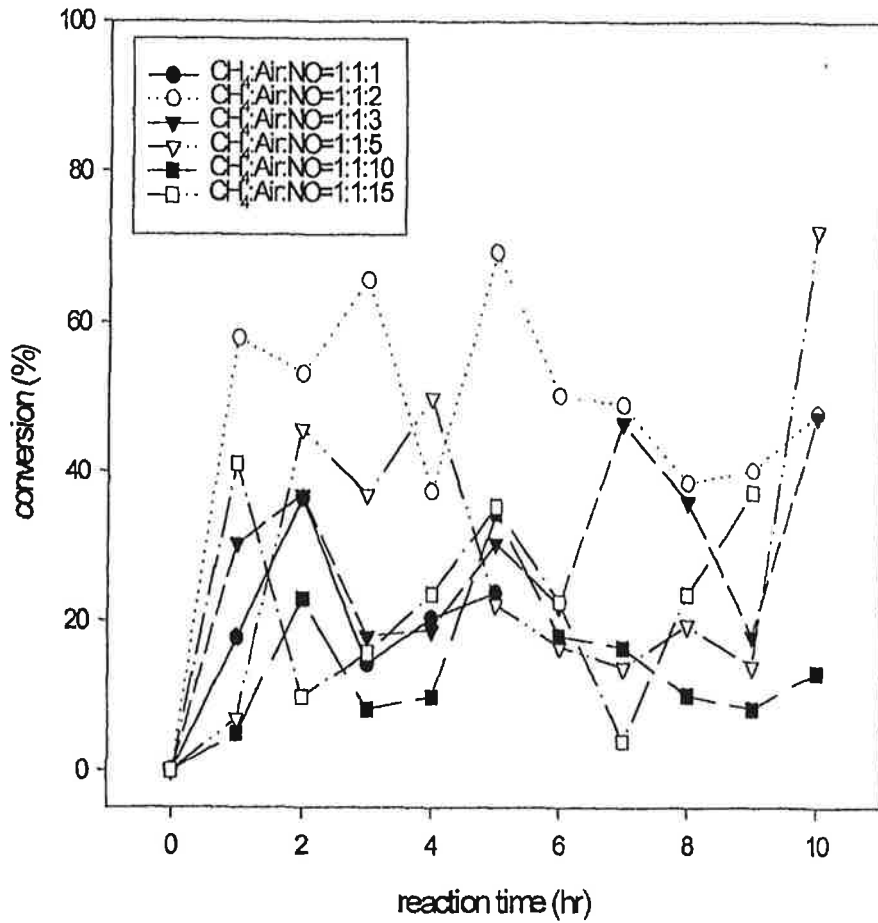


Fig. 6. Conversion of methane as a function of reaction time and mole-ratio of reactants at the photocatalytic reaction under the following experimental condition. (low pressure lamp and TiO₂ as a photocatalyst)

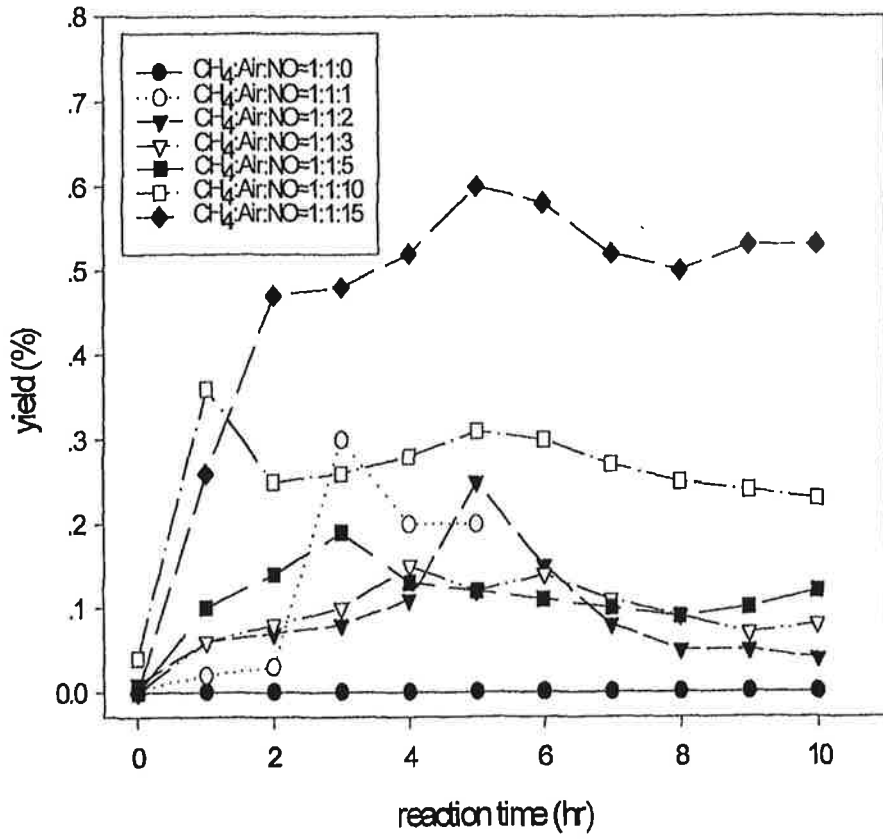


Fig. 7. Yield of methanol as a function at reaction time and NO concentration added at photocatalytic reaction under the following experimental condition. (low pressure lamp and TiO₂ as a photocatalyst)

3.1.2. 고압램프(high-pressure lamp)에 의한 메탄의 산화반응

Fig. 3의 반응기를 사용하여 메탄의 산화반응을 수행하였다. 메탄과 공기, 일산화질소를 1:1:1, 1:1:2, 1:1:5의 비율로 반응을 수행한 결과를 반응시간에 따른 메탄의 전환율로 Fig. 8과 같이 나타내었다.

Fig. 8을 보면 반응시간이 증가할수록 메탄의 전환율이 증가하는 것을 알 수 있으며 일산화질소의 함유량이 증가할수록 메탄의 전환율이 더 높게 나타났다. 그리고 반응시간이 6시간 정도가 되었을 때 메탄의 전환율은 70% 정도이었으며, 이 결과는 저압램프에 비해 전환율이 더 높게 나타났다.

고압램프를 사용하여 메탄의 산화반응으로 생성된 메탄올의 수득율은 Fig. 9과 같다. Fig. 9을 보면 반응시간이 증가할수록 메탄올의 수득율이 증가하였으며 일산화질소의 함유량이 1:1:5일 때 메탄올의 수득율이 가장 높게 나타났다.

메탄올의 수득율은 저압램프를 사용하였을 때와 고압램프를 사용하였을 때 거의 비슷한 값을 얻을 수 있었다.

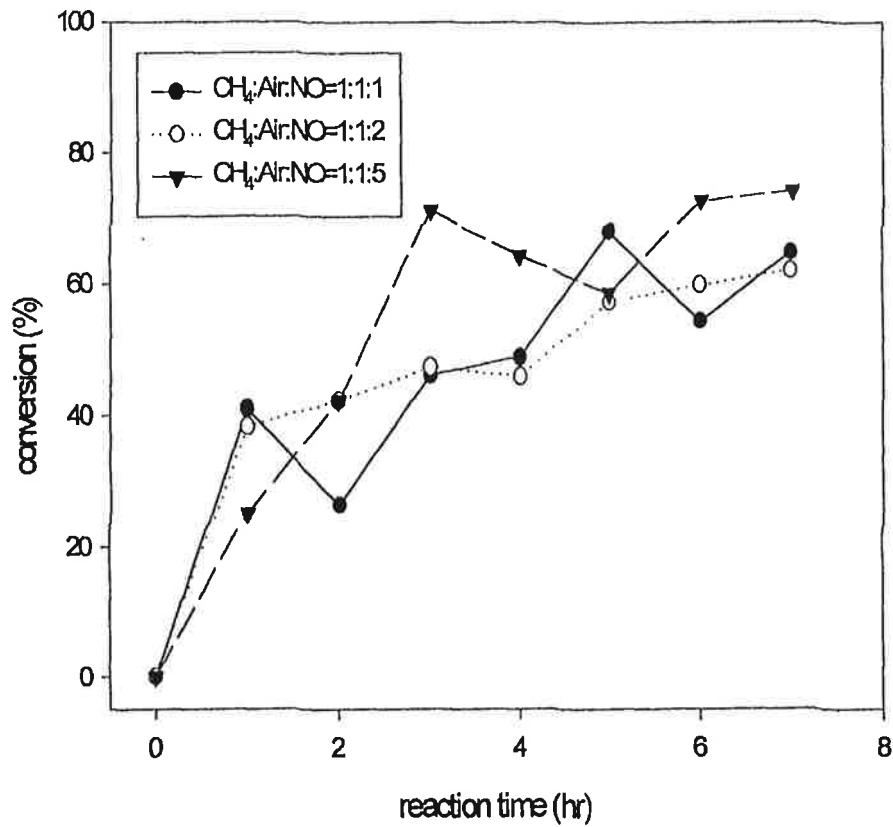


Fig. 8. Conversion of methane as a function of reaction time and mole-ratio of reactants at the photocatalytic reaction and the following experimental condition. (high pressure lamp and TiO₂ as a photocatalyst)

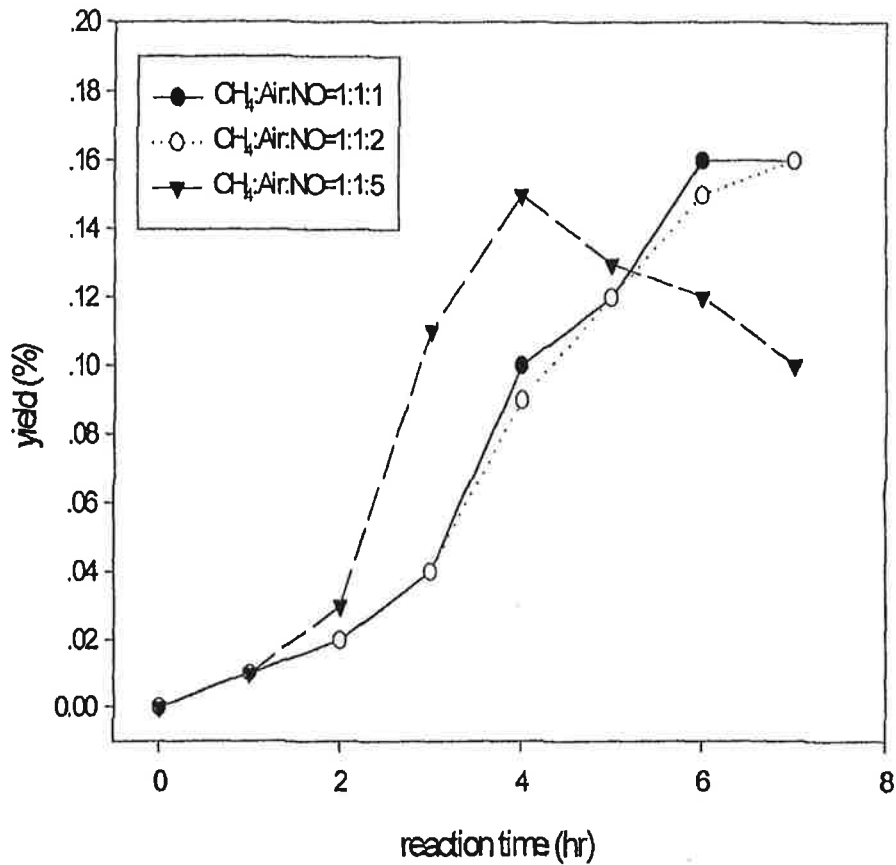


Fig. 9. Yield of methanol as a function at reaction time and NO concentration added at photocatalytic reaction under the following experimental condition. (high pressure lamp and TiO₂ as a photocatalyst)

3.2. 광촉매 악취정화기를 이용한 무창비육돈사내 악취제거

무창비육돈사내에서 24시간 간격으로 3회 측정한 악취의 평균 농도와 광촉매를 이용한 악취 정화기의 악취제거율은 Table 1 과 같다.

Table 1. Concentration of malodor gases in piggery and removal rate of malodor gases by clarifier with photocatalyst

	CH ₄	NH ₃	H ₂ S	CH ₃ NH ₂	CH ₃ SH
inlet gas (ppm)	564.07	43.87	25.33	10.4	0.87
outlet gas (ppm)	412.53	42.6	19.77	4.7	-
removal rate (%)	26.87	2.90	21.95	54.81	-

무창돈사는 악취 농도가 가스의 종류에 관계없이 일반돈사보다 10배정도 높게 나타났다. 무창돈사내 악취 가스 농도는 가축과 작업자의 건강을 크게 영향을 미치는 수준이었다. 광촉매 악취가스 정화기에 의한 악취 가스 제거율은 CH₄ 26.87%, NH₃ 2.90%, H₂S 21.95%, 그리고 CH₃NH₂ 54.81% 이었으며 분자량이 큰 악취가스 일수록 제거율이 높게 나타났다.

그러나 이수준의 제거율은 돈사내의 악취농도를 저하시키는데 큰 영향을 주지 못하였다. 그 원인은 TiO₂ coating에는 binder가 필수적인데 binder가 coating에 효과적이지 못한 것으로 추측되며 앞으로 TiO₂ coating에 적합한 binder가 개발되면 광촉매 악취정화기가 돈사내 악취 가스 정화에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 사료된다.

제 4절 결 론

1. V_2O_5/SiO_2 촉매에 의한 반응에서 NO를 포함하지 않았을 때는 반응이 잘 일어나지 않았으며 NO농도가 증가할수록 반응이 잘 일어났다.

$V_2O_5/SiO_2(0.1\%V_2O_5)$ 촉매를 사용하였을 경우 NO 21.1mol%를 포함시켰을 때 570℃에서 메탄의 전환율이 94.9% 였으며 메탄올의 수득율은 0.61%였다.

$V_2O_5/SiO_2(0.25\%V_2O_5)$ 촉매의 경우 NO 15.8mol%일 때 570℃에서 메탄의 전환율이 99.2%로 높게 나타났으며 1.06%의 메탄올 수득율을 얻었다.

2. 저압램프에 의한 광촉매반응에서는 메탄의 전환율이 약 30%를 나타냈으며 0.6%의 메탄올 수득율을 얻었다.

고압램프에 의한 광촉매반응에서는 약 70%의 메탄 전환율을 나타냈으며 0.16%의 메탄올 수득율을 얻었다.

3. 무창비옥돈사내에 설치한 광촉매 악취가스 정화기에 의한 악취제거율은 CH_4 26.87%, NH_3 2.90%, H_2S 21.95%, CH_3NH_2 54.81% 이었으며 분자량이 큰 악취가스일수록 제거율이 높게 나타났다.

제 5절 참고문헌

1. 김정권·김부길. "매립지의 메탄 발생억제를 위한 황산염 첨가형 매립지 및 준호기성 매립지의 효율 비교에 대한 연구." 『한국환경과학회지』 8:325-330, 1999
2. Roy A. Periana, Douglas J. Taube, Eric R. Evitt. "A Mercury-catalyzed, High-Yield System for the Oxidation of Methane to Methanol." *Science* 259:340-343, 1993.
3. 하홍용, Marc A. Anderson. "솔-겔 법으로 제조한 금속담지 티타니아 광촉매의 액상 반응 특성." *Theories and Applications of Chem. Eng.* 1(1):561-564, 1995.
4. 김승희. "티타니아 광촉매 산화시스템의 기술 소개 및 적용결과." 『첨단환경기술』 8:130-135, 1995.
5. 강준원·박훈수·최광호. "이산화티타늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구." 『대한환경공학회지』 17(3):283-294, 1995.
6. Ralph W. Matthews. "Photo-oxidation of Organic Material in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide." *Wat. Res.* 20(5):569-578, 1986.