

# 제올라이트/폴리에틸렌 복합 담체를 이용한 Biotrickling Filter에서 톨루엔 제거 특성

홍성호 · 이충식 · 이제근<sup>†</sup>

부경대학교 환경공학과

(2005년 2월 25일 접수, 2005년 5월 6일 채택)

## Characteristics of Toluene Removal in a Biotrickling Filter with Zeolite/Polyethylene Composite Media

Sung-Ho Hong · Chung-Sik Lee · Jea-Keun Lee<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

**ABSTRACT** : This study was to investigate the removal characteristics of toluene in a gas stream by using a biotrickling filter packed with zeolite-contained polyethylene media. The specific surface area and the void fraction of the media were  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$  and 82%. The surface roughness of the media was higher than that of pure polyethylene media. The toluene removal efficiency decreased with increasing the inlet toluene concentration and gas flow rate. The maximum elimination capacity of toluene in the biotrickling filter was  $64 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$ . During 200 days operation, toluene removal efficiency was maintained from 90% to 98% until 167 days, hereafter, it was rapidly reduced with a rise in pressure drop due to an excess proliferation of biomass on the media. Pressure drop and removal capability of the biotrickling filter was fully recovered after backwashing.

**Key Words** : VOCs, Biotrickling Filter, Toluene Removal, Empty Bed Residence Time (EBRT)

**요약** : 본 연구에서는 제올라이트/폴리에틸렌 복합 담체를 충전한 biotrickling filter에서 톨루엔 제거특성을 살펴보았다. 본 연구에 사용된 미디어의 물리적 특성을 살펴본 결과 비표면적과 공극율이 각각  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , 82%로 나타났으며, 특히 미생물 부착과 생물막 형성에 영향을 주는 표면거칠기는 첨가된 제올라이트에 의해 담체표면이 상당히 거칠어짐을 확인할 수 있었다. 본 담체를 충전한 biotrickling filter 장치에서 톨루엔의 제거효율은 유입농도와 처리유량이 증가할수록 감소하였으며, 톨루엔의 최대 제거용량은  $64 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$ 를 보였다. 또한 200일 동안의 연속실험결과, 미생물 순용이 완료된 뒤부터 167일까지 90~98%의 제거효율을 보였으며, 이후 과잉 미생물의 증식으로 인한 압력손실의 증가로 시간에 따라 제거효율은 감소하는 경향을 보였다. 역세척 후 압력강하와 톨루엔 제거능은 신속히 회복되어 정상상태를 유지하였다.

**주제어** : 휘발성 유기화합물, Biotrickling Filter, 톨루엔 제거, 공담 체류시간

### 1. 서론

VOCs 처리공정 중 생물학적 방법은 저농도( $<1 \text{ g}/\text{m}^3$ )의 VOCs 처리에 매우 효과적이며, 경제적인 기술로 알려지고 있다.<sup>1,2)</sup> 생물학적 방법 중 일반적으로 사용되고 있는 biofilter 공정은 VOCs 가스를 유기성 담체(peat, compost, bark)가 충전된 고정층 내부로 통과시켜 담체에 부착된 미생물에 의해  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 로 분해하는 공정으로 낮은 설치비용 및 높은 제거효율을 가지는 장점이 있다. 그러나 biofilter 공정은 균형적인 영양물질 공급 및 pH 조절에 한계가 있으며, 폐가스의 가습화(humidification) 및 필터 내 수분조절의 문제점이 있다. 특히 염소계 탄화수소류(chlorinated hydrocarbons) 및 황화수소 등이 포함된 폐가스 처리시 염산 및

황산의 생성에 의해 필터 내 pH가 산성화되어 안정적인 처리가 어려워진다.<sup>2)</sup> 또한 충 충전물로 대부분 유기성 담체를 사용하기 때문에 미생물의 분해작용으로 인해 담체의 수명이 짧아 교체주기가 빠르고, 장기운전에 따른 압밀현상으로 인해 압력손실이 증가하고 제거효율이 떨어지는 단점이 있다.

최근 들어, 이런 문제점을 해결하기 위해 biotrickling filter에 대한 연구가 이루어지고 있다.<sup>3,4)</sup> Biotrickling filter 공정은 플라스틱 또는 무기성 담체를 사용하기 때문에 담체의 수명이 길 뿐만 아니라 연속적으로 살수되는 순환수에 의해 반응기내 영양분 공급 및 pH 조절이 가능하다. 그러나 biofilter 공정과 마찬가지로 과잉의 biomass 생성으로 인해 층이 폐쇄되거나 단회로(channelling)현상에 의해 반응기내 압력손실 증가 및 처리효율이 감소되는 문제점이 있다. 또한 충전된 미생물 담체의 재질 및 형상에 따라 초기 미생물 부착 및 역세척 후 정상상태로의 회복율이 큰 차이를 보이고 있다.

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: leejk@pknu.ac.kr  
Tel: 051-620-6433

Fax: 051-621-8166

이와 같이 biotrickling filter 공정에서 중요한 역할을 하는 미생물 담체는 peat, compost 등과 같은 유기성 담체를 사용하는 biofilter 공정과는 달리 polyethylene, polypropylene 등과 같은 플라스틱 담체와 소각재, 제올라이트, perlite, fly ash 등을 주원료로 하는 세라믹 담체가 많이 적용되고 있다. 플라스틱 담체의 경우 강도, 반영구성 등에서 우수한 장점을 지니고 있어 최근 들어 많은 개발이 이루어지고 있으나, 플라스틱 담체의 대부분이 중성 영역에서 음전하의 표면전하를 갖기 때문에 표면전하가 음성이고 친수성이 강한 미생물의 부착이 용이하지 않으며, 생물막 형성기간이 긴 단점이 있다.<sup>5,6)</sup> 또한 세라믹 담체의 경우 대체로 재료비가 비싸며, 성형 및 소결공정 비용이 높고, 제조방법이 까다로우며, 역세척시 역세수의 양이 많이 소요되는 등 경제적·기술적 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 미생물 부착능을 높이고, 안정적인 생물막 형성을 위해 미세한 다공질의 결정구조를 가진 천연 제올라이트와 폴리에틸렌을 일정량 혼합하여 새로운 미생물 담체를 제조하고자 하였으며, 이를 biotrickling filter에 충전하여 휘발성 유기화합물의 대표적인 물질인 톨루엔 제거실험을 수행하였다. 먼저 제조된 미생물 담체의 물리적 특성과 톨루엔 유입부하 및 가스 공탑체류시간 변화에 따른 제거특성을 파악하였다. 또한 biotrickling filter의 성능을 파악하기 위해 운전초기 미생물 부착특성 및 톨루엔 제거효율 변화, 반응기내 압력변화 등을 조사하였으며, 약 200일 동안의 연속운전 실험을 통해 장기운전 특성을 파악하고자 하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 제올라이트/폴리에틸렌 복합 미생물 담체

본 연구에서는 플라스틱 담체와 세라믹 담체의 단점을 보완한 고기능성 미생물 담체를 개발하고자 폴리에틸렌 수지에 천연제올라이트를 첨가하여 새로운 미생물 담체를 제조하고자 하였다. 본 연구에 사용된 천연제올라이트는 Na-A 형으로서 구성성분은 SiO<sub>2</sub>가 39.7%(w/w), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30.8%(w/w), Na<sub>2</sub>O 12.2%(w/w), CaO 12.3%(w/w), MgO 1.17%(w/w), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.4%(w/w)이다. 미생물 담체의 제조방법은 천연 제올라이트와 폴리에틸렌을 40:60(wt %)으로 혼합한 후 친수성 고분자 물질을 첨가하여 폴리에틸렌의 용융점 온도(melting point: 85~110℃)에서 입자화 하는 1단계, 입자화된 재료를 이용하여 매디아 담체로 사출하는 2단계, 최종적으로 담체 표면에 제올라이트가 노출될 수 있도록 물리적 표면처리를 하는 3단계로 나눌 수 있다. Fig. 1에 제조된 미생물 담체의 사진을 나타내었다.

### 2.2. 실험장치

본 연구에 적용된 biotrickling filter 설비는 크게 biotrickling filter 장치, 순환수 저장 및 pH를 조절하는 완충장치, VOC 발생장치로 구성되어 있으며, 실험장치의 모식도를

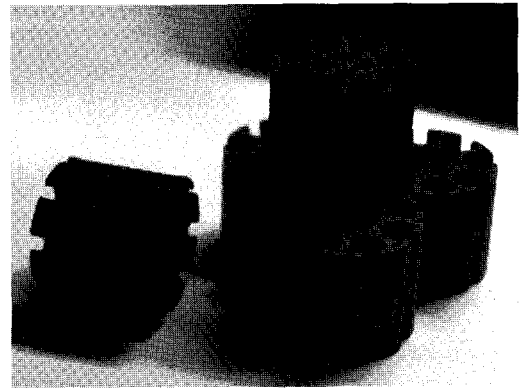


Fig. 1. Photograph of zeolite-contained PE media.

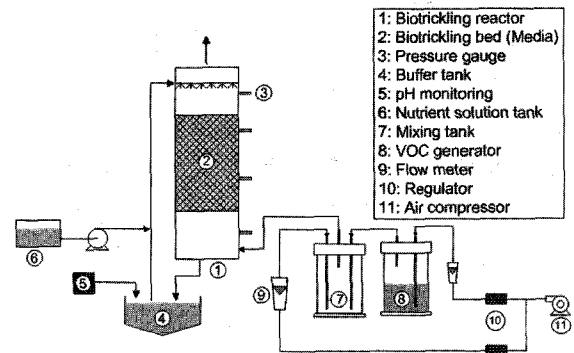


Fig. 2. Schematic diagram of biotrickling filter.

Fig. 2에 나타내었다. Biotrickling filter 장치는 원통형 stainless steel(∅40×H120 cm)로 제작되었으며, 반응기 하부에 유입된 가스가 충전층으로 균일하게 유입될 수 있도록 air chamber(30 cm 높이)를 설치하였다. Air chamber 위에 분산판을 설치하여 본 연구에서 제조한 담체를 60 cm 높이로 충전하였다. 반응기 상부에는 수분과 영양물질이 골고루 분사되도록 노즐장치를 설치하였다. 또한 충전층의 각 20 cm 지점마다 압력측정 및 시료채취를 위한 측정공을 만들었으며, 마이크로마노메터(Bexbill, FCO12, England)를 이용하여 압력을 측정하였다. 완충조는 원통형 polypropylene(∅40 cm×H50 cm)으로 제작되었으며, 반응기 하부로부터 배출되는 유출수에 영양분 공급 및 pH를 조절한 후 반응기 상부로 재순환시키는 역할을 한다. VOC 발생장치에서는 air compressor에서 발생된 공기가 액체 톨루엔이 담긴 용기(Pyrex glass, ∅30 cm×H40 cm)에 유입되어 가스상 톨루엔이 생성되고, 다시 혼합탱크(Pyrex glass, ∅30 cm×H40 cm)로 유입되어 공기와 혼합된 후 일정 농도로 희석되어 반응기에 유입된다.

### 2.3. 실험방법

본 연구에서 제조된 담체의 물리적 특성을 파악하기 위해 담체의 압축강도(Universal Testing Machine AG-10TG, shmidzu, Japan), 표면접촉각(Krüsch contact angle measuring system G 10, Germany), 표면거칠기(Surfcorder SE-40, Japan), 비표면적, 공극률 등을 측정하였다. 또한 미생물 부착 특성

**Table 1.** Composition of nutrient solution

Solution components	Concentration (g/L)
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	4.3
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3.5
KNO <sub>3</sub>	18.1
FeSO <sub>4</sub>	0.001
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.5
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.02

을 살펴보기 위해 폴리에틸렌 담체 및 제올라이트/폴리에틸렌 복합 담체를 이용하여 미생물 부착 전과 후의 담체 표면을 전자현미경(Hitachi, S-2400, Japan)으로 비교·관찰하였다.

Biotrickling filter의 성능을 파악하기 위해 본 연구에서 제조된 담체를 biotrickling filter 반응기에 충전하고 톨루엔 가스를 100ppmv, EBRT 1.5분으로 유지하였으며, Table 1의 조성을 가진 영양분을 1000 mL/day로 일정하게 주입하여 초기 운전상태에서 정상상태에 도달할 때까지 적응운전을 실시하였다. 이때 적용된 미생물은 하수처리장 호기성 농축슬러지를 사용하였으며, 톨루엔을 기질로 주입하여 15일간 배양하였다.

Biotrickling filter 반응기를 이용한 가스상 톨루엔 제거 실험에서 유입 톨루엔 농도변화(100 ppmv, 200 ppmv, 300 ppmv, 400 ppmv) 및 EBRT(1, 1.5, 2, 3 min)에 따른 제거 효율 및 제거 용량을 살펴보았다. 또한 연속운전을 통하여 반응기내 압력변화 및 제거효율 변화를 파악하였으며, 역세척(backwash)을 통하여 압력손실 및 제거효율 변화를 살펴보고자 하였다. 시료채취는 하루에 2회, 2 L teflon bag에 포장한 후 FID(Flame ionization detector)가 설치된 gas chromatography (series 5890, Hewlett Packard, CA)로 가스 분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 제올라이트/폴리에틸렌 복합담체의 특성

##### 3.1.1. 물리적 특성

본 연구에 사용된 담체의 물리적 특성을 Table 2에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 본 연구에 사용된 미디어는 비표면적이 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>이고, 압축강도는 250 kgf/cm<sup>2</sup>, 표면거칠기는 30 μm, 접촉각은 81°, 공극율은 82%로 나타났다. 일반적으로 사용되는 ceramic berl saddle 담체의 경우 비표면적이 465 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, 공극율이 69%로 보고되고 있으며, ceramic rashig ring과 plastic pall ring의 경우 비표면적이 190 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, 207 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, 공극율이 74%, 90%로 알려져<sup>7)</sup> 기존에 사용 중인 담체와 비교해 볼 때 높은 비표면적과 공극율을 보였다.

생물막 공법에서 미생물 초기 부착속도와 미생물 부착량에 영향을 주는 여러 인자 중 담체에 대한 영향으로는 담체의 종류, 담체 표면의 화학적 성질, 표면 거칠기, 입자크

**Table 2.** Physical characteristics of zeolite-contained PE media

Item	Value
Size	Φ25.4 mm×L 23 mm
Specific surface area	500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
Compressive strength	250 kgf/cm <sup>2</sup>
Surface roughness	30 μm
Contact angle	81°
Void fraction	82%

기, 공극 및 표면적 등이 있다.<sup>8)</sup> 담체의 소수성 정도를 나타내는 접촉각의 경우 접촉각이 클수록(> 90°) 소수성을, 낮을수록 친수성을 나타내며, 접촉각이 낮을수록 미생물 부착력이 뛰어난 것으로 보고되고 있다.<sup>9,10)</sup> 폴리에틸렌을 주원료로 사용한 플라스틱 담체의 접촉각은 일반적으로 86-90°를 나타내지만,<sup>10)</sup> 본 연구에서 제조된 담체의 경우 81°의 접촉각을 보여 플라스틱 담체에 비해 친수성을 확인할 수 있었다.

또한 본 연구에서 제조된 담체의 표면 거칠기가 30 μm로 상당히 거친 표면특성을 나타내어 표면 거칠기 값이 1 μm 이하인 플라스틱 담체와 비교해 볼 때 미생물 부착특성이 상당히 높을 것으로 판단된다. Characklis와 Marshall(1990)의 연구에 따르면 담체의 표면 거칠기는 초기 생물막의 형성에 큰 영향을 미치며, 이는 담체의 표면 거칠기가 클수록 유체의 전단응력으로부터 부착된 미생물을 보호하게 되어 초기 생물막 형성을 용이하게 하기 때문으로 보고하였다.<sup>11)</sup>

##### 3.1.2. 미생물 부착 특성

Fig. 3에 폴리에틸렌 담체와 제올라이트/폴리에틸렌 복합 담체의 초기 표면 및 biotrickling filter 운전 30일 후의 폴리에틸렌 담체와 제올라이트/폴리에틸렌 담체 표면을 전자현미경으로 분석한 결과를 나타내었다. Fig. 3(a)는 폴리에틸렌 담체 표면을 나타낸 것으로 담체 표면에 기공이 형성되지 않은 상당히 매끄러운 형상을 나타내었다. 그러나 제올라이트가 함유된 담체(b)의 경우 표면에 돌출된 제올라이트에 의해 담체표면이 상당히 거친 것을 볼 수 있었다. 이와 같은 결과는 앞서 설명된 Table 2의 결과에서도 확인할 수 있었다. Biotrickling filter 운전 30일 후 반응기내 담체 표면을 살펴본 결과 폴리에틸렌 담체(Fig. 3(c)) 보다 제올라이트가 함유된 담체(Fig. 3(d))에서 더 많은 미생물이 부착되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

보다 정확한 미생물 부착특성을 확인하기 위하여 운전시간에 따른 미생물 부착량 변화를 측정하였으며, Fig. 4에 그 결과를 나타내었다. Fig. 4에서 보는바와 같이 운전시작 후 5일째 미생물 부착량을 살펴보면 폴리에틸렌 담체의 경우 약 3,000 mg MLSS/m<sup>2</sup>-media의 부착량을 나타낸 반면 제올라이트가 포함된 담체의 경우 약 6,000 mg MLSS/m<sup>2</sup>-media의 부착량을 나타내어 폴리에틸렌 담체에 비해 높은 초기 미생물 부착량을 보였다. 또한 폴리에틸렌 담체의 생물막 성장속도는 상당히 느린 반면 제올라이트가 함유된

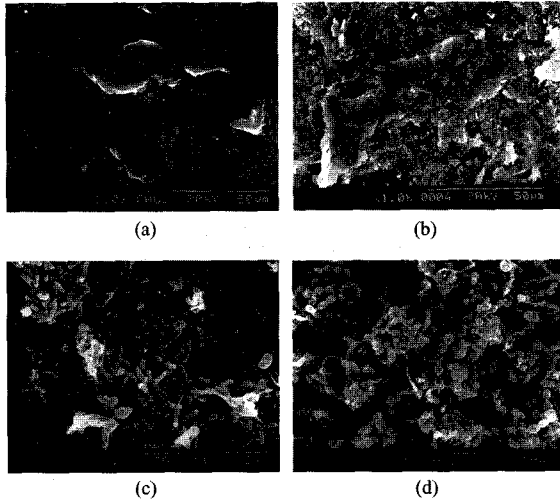


Fig. 3. SEM images of raw media and biofilm-attached media after 30 days operation in biotrickling filter(a, polyethylene media(raw); b, zeolite/polyethylene media (raw); c, polyethylene media(biofilm-attached); d, zeolite/polyethylene media (biofilm-attached)).

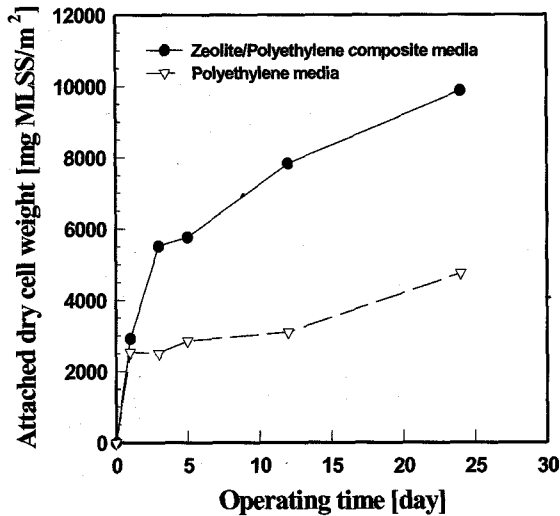


Fig. 4. The microbial attachment weight as a function of operating time.

담체의 경우 생물막이 계속적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 위의 결과에서 볼 수 있듯이 제올라이트가 함유된 담체의 경우 첨가된 제올라이트의 미세한 기공과 다공성 구조로 인해 넓은 비표면적과 가스 및 수분 흡수력이 뛰어난 뿐만 아니라 담체표면의 소수성을 감소시키고 표면 거칠기를 향상시켜 미생물 부착력 증가 및 안정된 생물막 형성이 가능한 것으로 나타났다.

3.2. 운전조건 변화에 따른 톨루엔 제거특성

3.2.1. 반응기 최대 제거용량

Biotrickling filter를 이용한 톨루엔 제거시 유입 부하량에 따른 제거량의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 유입 톨루엔 부하량은 20~120 g/m³ · hr이며, 유입농도를 100~400 ppmv,

가스유입량을 1.5~4.5 m³/hr로 조절하여 반응기에 주입하였다. 실험결과, 그림에서 보는바와 같이 톨루엔 유입 부하량이 60 g/m³ · hr 이하에서 90% 이상의 높은 제거효율을 보였으며, 그 이상에서는 제거효율이 감소하였으며, 120 g/m³ · hr의 최대 유입부하에서 최대 제거용량은 64 g/m³ · hr로 나타났다.

VOCs 제거용량은 처리가스의 유입량 및 제거효율과 밀접한 관계가 있어 장치설계 시 고려해야할 중요한 변수중의 하나로서, 생물학적 처리공정에서 최대 제거량은 충전층에 존재하는 미생물의 활성도와 부작농도에 의존하는 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> Table 3은 최근 몇몇 연구자들에 의해 연구된 VOCs 제거용량과 본 연구결과를 비교하여 나타낸 것으로, 다른 연구결과에서는 biofilter 공정을 이용하였을 때 톨루엔 제거용량은 1.73~55 g/m³ · hr, biotrickling filter

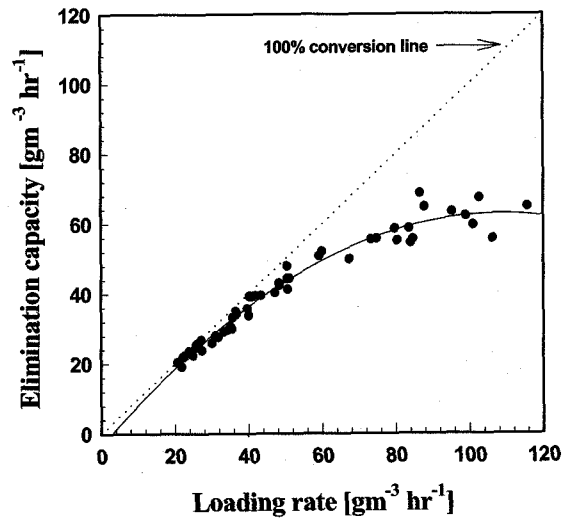


Fig. 5. The elimination capacity of toluene as a function of inlet loading rate.

Table 3. Comparison of elimination capacity with previously reported results

Compound	Bed materials	Operation	Elimination capacity (g/m³ · hr)	References
Toluene	Compost	Biofilter	20	13)
Toluene	Soil	Biofilter	1.73	13)
Toluene	Compost	Biofilter	11.6	13)
Toluene	Peat	Biofilter	29.6 <sup>a)</sup>	13)
Toluene	Compost	Biofilter	55	14)
Toluene	Pall ring <sup>b)</sup>	Biotrickling filter	27-35 <sup>a)</sup>	15)
MTBE <sup>c)</sup>	Lava roke	Biotrickling filter	41.7±3.9	16)
MTBE <sup>c)</sup>	Pall ring <sup>d)</sup>	Biotrickling filter	50.0±7.2	16)
Toluene	Pall ring <sup>d)</sup>	Biotrickling filter	32.2	4)
Toluene	zeolite/PE	Biotrickling filter	64	present study

a), g COD/m³ · hr  
 b), Vereinigte Füllkörper Fabriken, Ramsbach-Baumbach, Germany; specific surface area 110 m²/m³  
 c), Methyl tert-Butyl Ether  
 d), Flexirings, Koch Engineering, Wichita, KS; Polypropylene

공정에서는 27~50 g/m<sup>3</sup>·hr의 제거용량을 나타내었다. 그러나 Table 3에서 볼 수 있듯이 biotrickling filter를 이용한 본 연구결과에서는 기존의 연구결과에 비해 높은 제거용량을 나타내었으며, 이와 같은 결과는 본 연구에 사용된 담체의 넓은 표면적과 담체 표면에 노출되어 있는 제올라이트에 의해 미생물의 부착 및 생물막 형성이 양호하며, 담체에 부착되어 있는 미생물의 농도를 높게 유지할 수 있기 때문으로 판단된다.

3.2.2. 유입농도 및 EBRT 변화에 따른 제거특성

VOCs가 함유된 폐가스는 담체 표면의 생물막과 충분한 접촉이 있어야만 VOCs의 흡수 및 확산과정을 거쳐 미생물에 의한 생물학적 분해 단계를 거치면서 제거된다. 그러므로 효율적인 처리를 위해서는 가스상에서 액상으로의 흡수, 그리고 바이오 필름(biofilm)으로의 물질전달과 미생물에 의한 분해과정에 필요한 충분한 체류시간이 요구된다.

톨루엔 유입농도 및 EBRT 변화에 따른 제거효율 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 실험결과 체류시간이 충분히 길 경우 유입농도 변화에 큰 차이를 보이지 않았지만 체류시간이 짧을수록 제거효율은 큰 차이를 보였다. Fig. 6에서 보는바와 같이 EBRT가 3분일 경우 유입농도가 100 ppmv에서 400 ppmv으로 증가함에 따라 제거효율 변화는 99.5%에서 91%로 약 9%가 감소한 반면 EBRT가 1분으로 짧을 경우 제거효율이 95%에서 60%로 약 35%의 감소율을 보였다. 또한 톨루엔 제거특성은 유입농도에 따라 차이를 보였는데, 유입 톨루엔의 농도가 100 ppmv와 200 ppmv의 비교적 저농도에서는 EBRT 2분에서 각각 99%와 98%의 제거효율을 보여 큰 변화를 나타내지 않았지만, 유입농도가 300 ppmv와 400 ppmv에서는 91%와 80%로 나타나 저농도에 비해 제거효율에 큰 차이를 보였다. 이러한 결과는 체류시간이 짧을수록 더 큰 변화를 보였으며, 또한 유입농도의 변화보다 체류시간의 변화에 더 많은 영향을 받는 것으로 확인되었다.

H<sub>2</sub>S를 대상으로 한 Chung 등(1996)의 연구결과에서 유입농도의 증가보다도 처리용량의 증가가 제거효율의 감소에 큰 영향을 미친 것으로 보고하였다.<sup>13)</sup> 이러한 연구결과는 미생물의 활성이 제한된 것이 아니고 생물막으로 톨루엔의 확산이 제한되는 diffusion limitation의 영향으로 보고되고 있으며,<sup>14)</sup> 또한 체류시간이 짧을수록 톨루엔을 함유한 가스가 생물막 표면을 매우 빠른 속도로 통과하여 미생물과 톨루엔 사이의 접촉시간이 너무 짧아 미생물이 톨루엔을 분해하는 충분한 시간을 가질 수 없기 때문으로 판단된다.<sup>17)</sup> 따라서 효율적인 biotrickling filter의 운전을 위해서는 유입 농도와 체류시간에 대한 적정 운전조건이 확립되어야 할 것이다.

3.2.3. 층높이에 따른 제거특성

Fig. 7은 유입농도 및 EBRT 변화에 따른 층 높이별 톨루엔 농도변화를 나타낸 것이다. 운전개시 후 20일째 층 높이별 톨루엔 농도변화를 살펴보면 가스 유입 지점인 반

응기 하부에서 유출지점까지 직선의 기울기를 나타내어 반응기 전체에서 균일한 제거가 이루어지고 있음을 보여주고 있다. 그러나 60일째의 경우 대부분 반응기 하부(h/H=0.33)에서 50% 이상의 제거효율을 나타내어 운전개시 초기에 비해 반응기 하부에서 상당히 높은 제거용량을 보였다. 특히 EBRT가 3분일 때 저농도(100 ppmv)의 유입부하의 경우 반응기 하부지점에서 95% 이상의 제거효율을 나타내었으며, 층진층의 높이가 더 증가하더라도 제거효율은 더 이상 증가하지 않은 것으로 나타났다.

이와 같은 연구결과는 vapor-phase bioreactor를 이용하여 톨루엔 제거연구를 수행한 Song과 Kinney(1999)의 연구결과와 매우 유사한 경향을 보였으며, 이는 톨루엔 제거용량

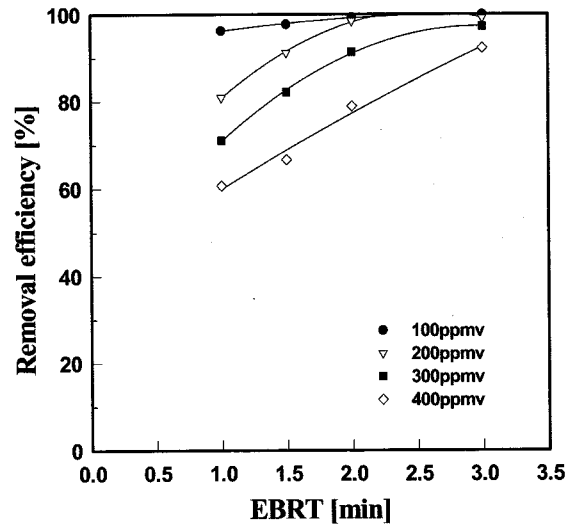


Fig. 6. Effect of empty bed residence time on the toluene removal efficiency.

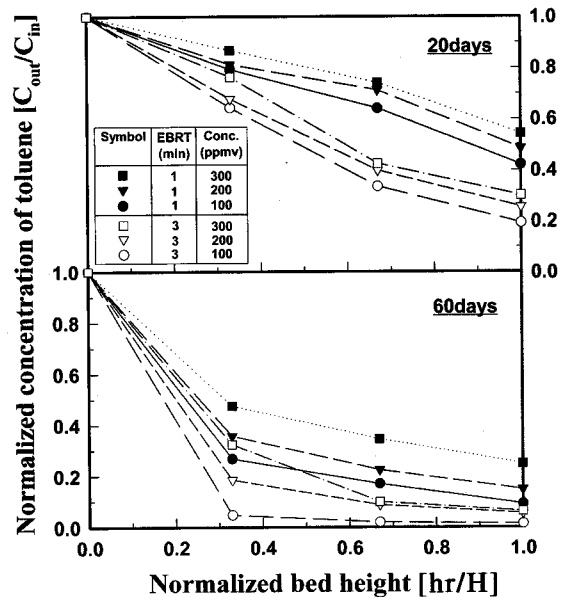


Fig. 7. Variation of toluene concentration as a function of bed height under different inlet concentration.

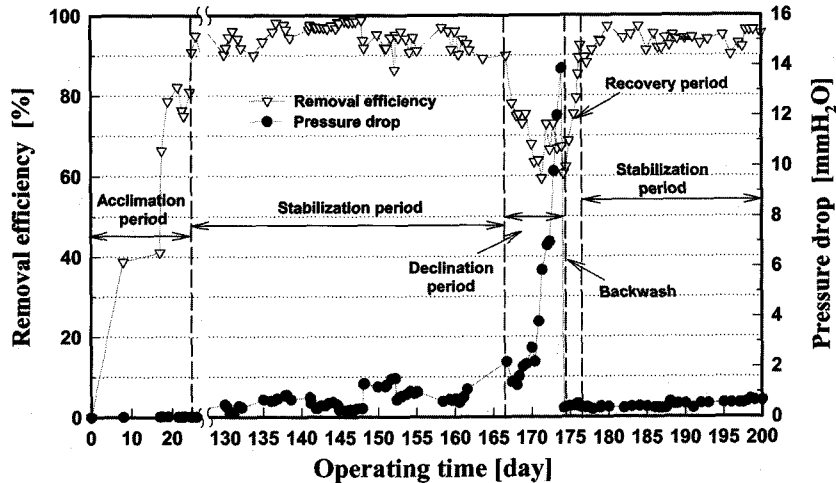


Fig. 8. Long-term experiment results of biotrickling filter.

이 큰 유입부 지점에서 미생물의 증식율이 높아지기 때문으로 보고하였다.<sup>15)</sup> 그러나 장기간 운전시 충전매체에 부착된 과도한 biomass에 의해 반응기 압력 증가 및 생물막(biofilm)의 비표면적이 감소하여 물질전달한계(mass transfer limitation)를 일으키며, 최종적으로 제거용량이 감소하게 되는 것으로 알려져 있다.<sup>15)</sup> 따라서 높은 제거용량을 유지하기 위해서는 반응기내 미생물의 농도를 일정하게 제어하는 연구가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

3.3. 연속 운전실험

Fig. 8은 약 200일 동안의 연속운전 결과를 나타낸 것으로, 연속 운전실험은 크게 실험초기 단계인 순응시기(acclimation period), 정상상태의 제거효율을 나타내는 안정화시기(stabilization period), 미생물의 과잉번식에 의해 제거효율이 저하되는 감소시기(declination period), 역세척 후 제거효율이 상승하는 회복시기(recovery period), 그리고 2단계 안정화 시기(2nd stabilization period)로 나눌 수 있다.

본 연구에서 순응시기는 약 24일 정도가 소요되었으며, 이때 유입 톨루엔 농도는 100~200 ppmv, EBRT는 1.5분으로 운전되었다. 초기 17일까지는 40%의 제거효율을 보이다가 20일부터 서서히 제거효율이 증가하는 경향을 나타내었으며, 25일부터는 90%의 제거효율을 나타내어 미생물의 적응이 완전히 이루어졌음을 확인할 수 있었다. Fortin과 Deshusses(1999)의 연구결과에 따르면 lava rocks와 polypropylene pall ring을 각각 biotrickling filter에 충전 후 MTBE 처리시 안정화에 도달하는 시간이 lava rocks 담체의 경우 25일, pall ring을 사용한 경우 35일이 소요되었으며, 이와 같이 초기 안정화의 차이는 담체의 표면특성이 가장 큰 이유로 lava rocks의 경우 담체 표면에 미생물의 부착이 용이한 다공성이 많이 존재하는 반면 polypropylene 표면은 미생물의 부착에 적합하지 않기 때문으로 보고하였다.<sup>18)</sup> 본 biotrickling filter에 충전된 담체의 경우, 초기 안정화까지 24일이 소요되어 미생물 부착이 뛰어난 무기성 담체와 유사한 부착특성을 나타내었다.

미생물의 순응이 완전히 이루어진 후부터 166일까지는 유입 VOCs 농도(100~300 ppmv)변화에 따라 톨루엔 제거효율이 90~98%의 높은 제거효율을 나타내어 안정화된 처리성을 보였다. 반응기내 압력변화는 순응시기엔 0.01~0.02 mmH<sub>2</sub>O의 매우 낮은 압력강하를 나타내었으나 안정화가 시작된 24일 이후부터 운전시간이 지남에 따라 0.3에서 1.1 mmH<sub>2</sub>O까지 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다.

운전개시 후 166일부터 톨루엔 제거효율이 78%로 감소하였으며, 171일째 제거효율이 60%까지 감소하였다. 이때 반응기내 압력변화도 13.87 mmH<sub>2</sub>O까지 급격하게 증가하였다. Diks와 Ottengraff(1991)의 연구에 따르면 dichloromethane과 acetone의 연속적 처리에서 50일 이내에 심각한 층폐쇄현상이 나타났으며, 이는 장기간 운전에 따른 과도한 생물막의 성장과 탈착에 의한 것으로 보고하였다.<sup>16)</sup> 또한 일부 다른 VOCs 물질의 처리에도 층 폐쇄현상에 따른 처리효율의 감소를 보고한바 있다.<sup>4)</sup> 특히, Smith등(1996)의 연구결과를 보면 고농도의 VOCs가 계속적으로 충전층에 유입될 경우 과량의 biomass가 축적되어 층 폐쇄현상에 의해 압력손실이 발생하게 되고, 공극폐쇄에 의해 반응기내 단회로 현상이 발생하여 전체적인 운전효율 및 제거효율이 감소하는 것으로 나타났다.<sup>19)</sup>

증식된 biomass를 반응기내로부터 제거하는 방법으로는 주로 역세척을 이용하는데,<sup>19)</sup> 본 연구에서도 역세척을 이용하여 biomass를 제거하였다. 역세척 방법은 반응기 충전층까지 물을 채운 후 반응기 하부에서 압축공기를 50 L/min으로 1분간 주입 후 압축공기 주입을 1분간 정지하는 과정을 3회 연속적으로 실시하였다. 운전개시 후 174일째 역세척을 실시하여 담체 표면에 과다 증식된 생물막을 탈리시켰으며, 탈리된 생물막을 filter 외부로 배출시켰다. 역세척 후 반응기내 압력변화는 13.87 mmH<sub>2</sub>O에서 0.36 mmH<sub>2</sub>O로 낮아져 초기 안정화시기와 비슷한 압력손실을 나타내었다. 또한 역세척 직후 톨루엔 제거효율은 67%였으나 36시간 경과 후 92%로 증가하여 빠른 회복율을 보였다.

#### 4. 결론

제올라이트/폴리에틸렌 복합담체를 biotrickling filter에 충전 후 가스상 톨루엔 제거실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 본 연구에 사용된 담체의 물리적 특성을 살펴본 결과 비표면적과 공극율이 각각  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , 82%를 나타내었으며, 특히 미생물 부착과 생물막 형성에 영향을 주는 표면 거칠기와 접촉각은 첨가된 제올라이트에 의해 기존 플라스틱 담체에 비해 높은 표면거칠기와 친수성을 나타내었다. 또한 폴리에틸렌 담체에 비해 높은 초기 미생물 부착량 및 생물막 성장 속도를 나타내었다.

2) 톨루엔 유입농도가 100~400 ppm이며, 가스 유입량이  $1.5\sim 4.5 \text{ m}^3/\text{hr}$ 인 운전조건에서 반응기 제거용량은  $60 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$  이하의 유입 부하량에서 90% 이상의 제거효율을 보였으며, 최대 제거용량은  $64 \text{ g}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$ 로 나타났다.

3) 유입농도 및 EBRT 변화에 따른 톨루엔 제거효율은 유입농도와 처리용량이 증가할수록 감소하였다. 또한 체류시간이 긴 경우(EBRT 3 min)에 비해 짧은 경우(EBRT 1 min) 유입농도 변화에 따라 제거효율은 큰 차이를 보였으며, 유입농도가 낮을 때 보다 고농도일수록 체류시간에 대한 영향이 큰 것으로 나타났다.

4) 층 높이에 따른 톨루엔 제거특성을 살펴본 결과 운전 개시 초기에는 층 높이에 따라 직선의 제거기울기를 나타내어 반응기 전체에서 균일한 제거가 이루어진 반면 60일째의 경우 유입가스 지점인 반응기 하부( $h/H=0.33$ )에서 50% 이상의 제거효율을 보여 높은 제거용량을 나타내었으며, 이는 톨루엔 부하량이 높은 유입부 지점에서 미생물의 증식율이 높아지기 때문으로 조사되었다.

5) 200일 동안의 연속실험결과, 초기 안정화까지 24일이 소요되어 짧은 순응기간이 요구되었고, 이후 166일까지 90~98%의 톨루엔 제거효율을 보여 안정된 처리성능을 나타내었다. 177일째 반응기내 과도한 생물막의 성장으로 층 폐쇄현상이 나타나 압력손실이  $13.87 \text{ mmH}_2\text{O}$ 까지 급격하게 증가하였으며, 제거효율은 60%까지 감소하였다. 그러나 역세척 후 반응기내 압력손실 및 제거효율은 초기 안정화 시기와 비슷한 경향을 보였다.

#### 사 사

이 논문은 2003학년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Groenestijn, J. W. and Hesselink, P. G. M., "Biotechniques for air pollution control," *Biodegradation*, **4**, 283

~301(1993).

2. Weber, F. J. and Hartmans, S., "Prevention of clogging in a biological trickle-bed reactor removing toluene from contaminated air," *Biotechnol. Bioeng.*, **50**(1), 91~97(1995).

3. Hekmat, D., Linn, A., Stephan, M., and Vortmeyer, D., "Biodegradation dynamics of aromatic compounds from waste air in a trickle-bed reactor," *Appl. Microbiol Biotechnol.*, **48**(1), 129~134(1997).

4. Cox, H. H. J. and Deshusses, M. A., "Biomass control in Waste air biotrickling filters by protozoan predation," *Biotechnol. Bioeng.*, **62**(2), 216~224(1999).

5. Van Haecht, J. L., Bolipombo, M., and Rouxhet P. G., "Immobilization of *Saccharomyces cerevisiae* by adhesion: Treatment of the cells by Al ions," *Biotechnol. Bioeng.*, **27**(3), 217~224(1985).

6. Mozes, N., Marchal, F., Hermesse, M. P., Van Haecht, J. L., Reuliaux, L., Leonard, A. J., and Rouxhet, P. G., "Immobilization of microorganisms by adhesion: Interplay of electrostatic and nonelectrostatic interactions," *Biotechnol. Bioeng.*, **30**(3), 430~450(1987).

7. McCabe, W. L., Smith, J. C., and Harriott, P., *Unit Operation of Chemical Engineering*, 5th ed., McGraw-Hill, New York, pp. 686~690(1993).

8. Daniels, S. L., "The adsorption of microorganisms onto solid surfaces: A review," *Dev. Ind. Microbiol.*, **13**, 211~251(1971).

9. Fletcher, M. and Pringle, J. H., "Influence of substratum wettability on attachment of freshwater bacteria to solid surfaces," *Appl. Environ. Microbiol.*, **45**(3), 811~817(1983).

10. 박영식, 서정호, 송승구, "담체의 소수성과 표면거칠기가 미생물 부착에 미치는 영향," *한국환경과학회지*, **6**(6), 689~696(1997).

11. Characklis, W. G. and Marshall, K. C., *Biofilms*, John Wiley & Sons, pp. 219~224(1990).

12. Sorial, G. A., Smith, F. L., Suidan, M. T., Biswas, P., and Brenner, R. C., "Performance of peat biofilter; Impact of the empty bed residence time, temperature and toluene loading," *J. Hazard. Mater.*, **53**(1), 19~33 (1997).

13. Chung, Y. C., Huang, C., and Tseng, C. T., "Operation optimization of *Thiobacillus thioparus* CH11 biofilter for hydrogen sulfide removal," *J. Biotechnol.*, **52**(1), 31~38 (1996).

14. Yang, Y. and Allen, E. R., "Biofiltration control of hydrogen sulfide. 1. Design and operation parameter," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **44**, 863~868(1994).

15. Song, J. and Kinney, K. A., "Effect of vapor-phase bioreactor operation on biomass accumulation, distribution, and activity: linking biofilm properties to bioreactor per-

- formance," *Biotechnol. Bioeng.*, **68**(5), 508~516(2000).
16. Diks, R. M. M. and Ottengrat, S. P. P., "Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter(part II)," *Bioprocess Eng.*, **6**, 131~140(1991).
  17. Delhoménie, M. C., Bibeau, L., Bredin, N., Roy, S., Broussau, S., Brezezinski, R., Kugelmass, J. L., and Heitz, M., "Biofiltration of air contaminated with toluene on a compost-based bed," *Advances in Environmental Research*, **6**(3), 239~254(2002).
  18. Fortin, N. Y. and Deshusses, M. A., "Treatment of methyl tert-butyl ether vapors in biotrickling filter. 1. reactor startuo, steady-state performance, and culture characteristics," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(17), 2980~2986 (1999).
  19. Smith, F. L., Sorial, G. A., Suidan, M. T., Breen, A. W., and Biswas, P., "Development of two biomass control strategies for extended, stable operation of highly efficient biofilters with high toluene loadings," *Environ. Sci. Technol.*, **30**(5), 1744~1751(1996).