

계면활성제 거품을 이용한 미생물반응기에서의 기체상 톨루엔 분해

김용식* · 손영규* · 김지형* · 송지현†

*고려대학교 토목환경공학과 · 세종대학교 토목환경공학과

(2005년 1월 31일 접수, 2005년 5월 9일 채택)

Bioactive Foam Reactors for the Enhanced Biological Degradation of Toluene

Yongsik Kim* · YoungKyu Son* · Jeehyung Khim* · JiHyeon Song†

*Civil and Environmental Engineering, Korea University · Civil and Environmental Engineering, Sejong University

ABSTRACT : Biofilters packed with various materials have emerged as a sustainable technology for the treatment of volatile organic compounds (VOCs); however, problems including low performance and clogging are commonly encountered. Recently, a bioactive foam reactor (BFR) using surfactants has been suggested to ensure efficient and stable VOCs removal performance. This study was mainly conducted to investigate the feasibility of BFRs using toluene as a model compound. Prior to bioreactor studies, a series of bottle tests were used to select a suitable surfactant for the BFR application. Experimental results of the batch bottle tests indicated that TritonX-100 was the most appropriate one among the surfactants tested, since it showed a minimal effect on the toluene biodegradation rate while the other surfactants lowered the toluene biodegradation rate significantly. Using the selected surfactant, the BFR performance was determined by changing operating parameters including gas residence time and toluene loading. As the gas residence time increased from 0.5 minutes to 2 minutes, the toluene removal efficiency increased from approximately 50% to 80%. In addition, an increase of the toluene loading from 38 g/m³/hr to 454 g/m³/hr resulted in a decrease of toluene removal efficiency from approximately 70% to 20%. The BFR had a maximum elimination capacity of 108 g/m³/hr for toluene, which was much higher than those generally reported in the literature. The high toluene-elimination performance indicates that the BFR be a potential alternative to the conventional, packed-type biofilters. However, the limitation of toluene solubilization and foam stability at either high or low gas flow rate are still problems to be challenged.

Key Words : VOCs, Surfactant, Bioactive Foam Reactor (BFR), Biocompatibility, Maximum Elimination Capacity

요약 : 휘발성 유기화합물(VOCs)의 제거를 위한 담체충진형 바이오필터법은 운전이 용이하고 처리비용이 낮다는 장점에도 불구하고 낮은 운전성능과 막힘현상등의 문제를 안고 있다. 이에 대한 대안으로 계면활성제로 형성된 거품을 사용해 VOCs의 물질전달율과 분해효율을 향상시킨 미생물반응기(BFR)가 제안되었다. 본 연구는 VOCs 저감기술로서 BFR의 적용가능성을 확인하기 위하여 수행되었다. 우선, BFR에 사용될 계면활성제를 선정하기 위해, 4종류의 계면활성제를 대상으로 회분실험을 수행하였으며, 실험결과 TritonX-100이 미생물의 생분해도에 미치는 영향이 가장 적어 BFR에 적용하기 적합한 계면활성제로 판명되었다. 선정된 계면활성제를 BFR에 첨가하고, 반응기 내에 유입되는 가스의 체류시간과 톨루엔 유입부하량을 변화시키면서 반응기의 운전성능을 평가하였다. 가스체류시간이 0.5분에서 2분으로 증가하면서 반응기의 톨루엔 분해율도 50%에서 80%로 증가하였다. 그러나 톨루엔 유입부하량이 38 g/m³/hr에서 454 g/m³/hr으로 증가하면서 톨루엔 분해율은 70%에서 20%로 감소하였다. 본 실험에서는 BFR의 최대분해능은 108 g/m³/hr로 나타나 기존 담체 충진형 바이오필터에 비해 높았으며, 따라서 BFR 시스템이 기존의 담체를 이용하는 생물학적 VOCs 저감기술에 대한 대안으로서 가능성이 있음을 알 수 있었다. 하지만, 높거나 낮은 가스유속에서 거품이 안정적으로 발생하지 않는 점 등은 여전히 해결해야할 과제로 남아있다.

주제어 : 휘발성유기화합물, 계면활성제, 거품을 이용한 미생물반응기, 생분해도, 최대 분해능

1. 서 론

기상에 존재하는 휘발성 유기화합물(VOCs)을 제거하기 위한 여러가지 저감기술 중에서 미생물을 이용한 생물학적 처리방법들은 운전이 용이하고 처리비용이 낮다는 장점 때문에 그 수요가 증가하고 있다.¹⁾ 그 중에서도 biofilters나 biotrickling filters와 같이 담체(packing materials) 표면에

부착 성장하는 미생물을 이용해 기상의 VOCs를 처리하는 기술들은 운전이 간편하고 다양한 오염원에 쉽게 적용할 수 있어 많은 연구 및 실용화가 진행되어 왔다. 하지만 이 기술들은 운전이 장기간 지속되는 경우 담체표면에 형성된 생물막(biofilm) 내에 비활성물질(예, dead cells, exopolymetric substances)이 축적되면서 전체 운전성능이 떨어지는 한계를 가지고 있다.²⁾ 또한 담체표면에 축적된 미생물로 인해 처리시스템 내의 공극이 감소되어 압력손실 증가와 막힘현상(clogging)이 발생하고, 생물막 내로의 VOCs 물질전달속도가 감소하기도 한다.^{3,4)} 이러한 문제점을 해결하기 위해

† Corresponding author
E-mail: songjih@sejong.ac.kr
Tel: 02-3408-3819

Fax: 02-3408-3332

다양한 형태의 담체가 새로이 개발되었으며,¹⁾ 시스템 운전 방법을 변형시키는 방법들이 제시되어 왔지만⁵⁻⁷⁾ 처리시스템의 성능이 크게 개선되지는 못하였다.

최근 미생물 반응조에 담체없이 부유성장 미생물만을 사용해 VOCs를 처리하는 bioactive foam reactor(BFR)가 담체 충전형 생물반응조의 대안 기술로 주목받고 있다. BFR는 VOCs로 오염된 공기를 VOCs분해 미생물과 영양염류, 계면활성제(surfactant)가 포함된 액상에 불어넣어 줌으로써 거품이 발생되게 하고, 이 때 발생된 거품을 통해 이동된 VOCs가 미생물에 의해 CO₂나 다른 부산물들로 분해되게 한다.^{8,9)} 특히, 계면활성제는 거품을 발생시켜 기상과 액상사이의 비표면적을 증가시킴으로써 기상의 VOCs가 액상으로 더욱 빠르게 이동하게 하며, 특정 농도 이상에서는 마이셀(micelle)을 형성하여 VOCs와 같은 소수성 유기물의 용해도를 증가시킨다.¹⁰⁻¹⁴⁾ 결국 계면활성제의 이러한 특성에 의해 BFR에서는 더욱 많은 VOCs가 더욱 빠르게 기상에서 액상으로 이동됨으로써 미생물에 의한 VOCs의 분해가 증가하게 된다. 또한 BFR는 담체 대신에 거품을 사용함으로써 막힘현상 없이 부유성장 미생물의 활성도를 유지할 수 있다.

본 연구는 VOCs의 효과적인 저감기술로서 BFR의 적용 타당성을 검증하기 위하여 수행되었으며, 전체 실험에는 대표적 VOC인 톨루엔을 이용하였다. 먼저, BFR의 운전에서 사용될 계면활성제 선정에 대해 계면활성제가 미생물의 활성도에 미치는 영향을 회분실험으로 확인하였다. 회분실험에 사용된 계면활성제는 기존의 토양오염 처리분야나 미생물 실험에 주로 사용 되어온 것들 중에서 선별하여, 톨루엔의 생물학적 분해에 저해를 미치지 않는 것을 BFR 운전에서 사용될 계면활성제로 선정하였다. 계면활성제 선정 후에는 BFR의 운전성능에 영향을 미치는 운전변수(가스체류시간, 톨루엔 유입부하량)의 영향을 실험적으로 고찰하였다. 여기에 동적부하변동(transient loading) 실험을 함께 수행함으로써 오염물의 농도가 갑자기 증가할 경우 BFR이 어떻게 반응하는지 알아보았다. 또한 반응기에 미생물 없이 (abiotic tests) 고정된 운전조건에서 반응기의 물질전달 능력을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 미생물 배양

하수처리장 반송 슬러지를 채취하여 약 6개월간 폐놀에

적용시킨 뒤, 한 달간 톨루엔을 유일한 탄소/에너지원으로 만연속식으로 주입하여 톨루엔에 순응된 미생물을 배양하였다. 이때 사용된 영양염류 용액의 조성은 1.36 g/L KH₂PO₄, 1.42 g/L Na₂HPO₄, 3.03 g/L KNO₃, 0.5 g/L (NH₄)₂SO₄과 미량원소 용액 1 mL/L이다. 미량원소 용액의 조성은 50 g/L MgSO₄ · 7H₂O, 14.7 g/L CaCl₂ · 2H₂O, 2.86 g/L H₃BO₃, 1.54 g/L MnSO₄ · H₂O, 2.5 g/L FeSO₄ · 7H₂O, 0.027 g/L CuCl₂ · 2H₂O, 0.044 g/L ZnSO₄ · 7H₂O, 0.041 g/L CoCl₂ · 6H₂O, 0.025 g/L Na₂MoO₄ · 2H₂O, 0.02 g/L NiCl₂ · 6H₂O이었다.¹⁵⁾ 본 실험 기간에는 기존 미생물 배양액 0.25 L을 2.5 L의 영양염류 용액에 넣고 3일 간격으로 연속 배양하여, 매 실험마다 일정한 활성도를 갖는 미생물을 확보하였다. 실험에 사용된 미생물 농도는 COD 기준으로 1,735~1,789 mg/L에서 일정하게 유지하였다.

2.2. 계면활성제 선정

실험 대상 계면활성제는 기존의 토양세척이나 미생물 분석에서 많이 이용되어오던 것들을 우선적으로 선정하였다. 본 연구에서 실험한 계면활성제는 SDS¹¹⁻¹³⁾ (Sigma-Aldrich, Co.), TritonX-100^{11,14)} (Sigma-Aldrich), Tween 80¹⁶⁾ (Sigma-Aldrich), BYK-345¹⁷⁾ (silicone surfactant, BYK-Chemie)로 모두 4가지이며 Table 1에 각각의 특성이 나타나있다. 이들 각각의 계면활성제가 미생물의 톨루엔 분해에 미치는 영향은 회분실험을 통해서 이루어졌다. 각각의 계면활성제는 Table 1에 나타난 농도범위에서 45 mL의 미생물 배양액과 혼합되어 250 mL병에 주입하였다. 여기에 같은 양의 기상 톨루엔을 주입한 후, 3분간 교반시켜 주어 병 내부의 기상 톨루엔의 농도가 일정하도록 한다. 이후 각 병에서 반응시간에 따른 기상 농도를 측정하여 미생물의 활성도에 가장 적은 영향을 미치는 계면활성제를 선정하였다.

2.3. Bioactive Foam Reactor (BFR)의 구성과 운전

실험실 규모 BFR은 거품이 발생하는 거품형성조 (foam generating column, 부피 800 mL), 기·액간의 물질전달이 일어나는 거품접촉조(porous media column, 부피 1,000 mL), 미생물 배양조 (cell reservoir, 2,475 mL), 거품제거부 (defoamer, 부피 2,000 mL)의 네 부분으로 구성되었다 (Fig. 1). Air pump를 이용해 BFR내부로 공급되는 공기는 syringe pump (Model 200, KD Scientific, USA)에 의해 주입되는 톨루엔에 의해 오염되고, 산기관을 통해 거품형성조로 유입되었다.

Table 1. Chemical properties and concentration ranges of surfactants used in this study

Surfactants	Properties	Molecular formula	Molecular weight	Critical Micelle Concentration	Concentration Range used
SDS	Anionic	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na	288 g/mol	8.2 mM (0.242 wt%)	0.1 wt% ~ 0.25 wt%
TritonX-100	Non-ionic	C ₉ H ₁₇ C ₆ H ₄ O(CH ₂ CH ₂ O) _{9.5} H	628 g/mol	0.25 mM (0.0141 v/v%)	0.005 v/v% ~ 0.03 v/v%
Tween80	Non-ionic	C ₁₈ S ₆ EO ₂₀	1,310 g/mol	0.012 mM (0.00148 v/v%)	0.0005 v/v% ~ 0.003 v/v%
BYK-345 (silicone surfactant)	Non-ionic	Polyether modified poly-dimethyl-siloxane	2,700~4,700 g/mol	1.5 mM (0.385 v/v%)	0.1 v/v% ~ 0.4 v/v%

EO = ethylene oxide group

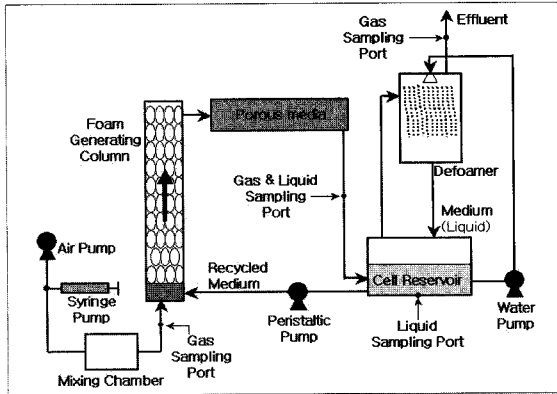


Fig. 1. Schematic of the bioactive foam reactor.

유입된 공기는 미생물 배양조에서 공급되는 계면활성제/미생물 혼합액과 만나면서 거품이 발생하게 된다. 실험에 사용된 계면활성제의 농도는 전체 실험에 모두 critical micelle concentration (CMC, Table 1 참조) 조건으로 동일하게 유지하였다. 거품발생조 다음에는 기상과 거품사이의 접촉시간을 증가시키기 위해 다공성 매질(polyethylene pall ring)로 채워진 거품접촉조를 설치하였다. 미생물 배양조는 계면활성제와 미생물의 혼합액으로 채워져 있고, 이 혼합액은 펌프를 이용해 거품발생조의 바닥부분으로 공급하였다. 거품제거조에는 미생물 배양조의 혼합액을 펌프와 spray nozzle을 이용하여 지속적으로 뿌려줌으로써 유출부로 빠져나가는 거품을 제거하도록 하였다. Spray nozzle을 통해 뿌려주는 혼합액에 의해 거품이 재생성되지 않도록 분사유량을 조절하였으며, 깨진 거품과 혼합액은 거품제거조에서 미생물 배양조로 다시 돌아간다. BFR 시스템의 가스 시료 채취구는 유입부, 거품접촉조 후단, 유출부 세 곳에 위치하며, 액상 시료 채취는 거품접촉조 후단과 미생물 배양조에 설치된 시료채취구를 통해 이루어졌다.

본 연구는 톨루엔으로 오염된 공기를 대상으로 가스 체류시간 1분과 주입 톨루엔 농도 100 ppm_v (즉, 유입부하량 76 g/m³/hr)을 기준조건으로 하여 수행되었다. BFR의 모든 성능평가 실험은 기준조건에서 각 운전조건을 변화시키면서 이루어졌다. 가스체류시간의 영향은 체류시간을 0.5 분, 1분, 2분으로 변화시키면서 실험하였고, 이때 주입되는 톨루엔의 유입부하량은 76 g/m³/hr으로 일정하게 유지하였다. 톨루엔 유입부하량의 영향은 체류시간을 1분으로 일정하게 유지한 상태에서 톨루엔의 유입농도를 50 ppm_v (38 g/m³/hr) 600 ppm_v (454 g/m³/hr)의 범위에서 변화시키면서 실험하였다. 또한 BFR의 물질전달 능력을 평가하기 위해 기준조건에서 미생물 배양액을 첨가하지 않은 abiotic 실험이 이루어졌다.

2.4. 분석방법

회분실험이나 BFR성능평가 실험에서 모든 기상 시료는 0.5 mL gas-tight syringes (Hamilton 1700 series, Hamilton,

USA)를 사용하여 직접 채취하였다. 채취한 기체 시료는 30 m HP-5 capillary column이 장착된 GC/FID (Hewlett Packard 6890, Agilent, USA)에 의해 분석되었다. BFR 성능평가 실험에서 액상 시료는 5 mL gas-tight syringes (Hamilton, USA)로 채취하였으며, Purge & Trap (Teckmar Dohrmann, USA)이 장착되고 30 m HP-5 capillary column을 사용하는 GC/FID (Hewlett Packard 6890, Agilent, USA)으로 분석하였다. 액상 시료는 11분간 40 mL/min의 유량으로 purging하여 trap에 흡착시킨 후, 220°C에서 4분간 탈착시켜 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 계면활성제 선정

본 연구의 미생물 반응조(BFR)는 계면활성제를 사용해 VOCs의 물질전달율을 증가시켜 전체 반응효율을 향상시키기 위해 도입되었으며, 안정적인 분해효율을 얻기 위해서는 첨가한 계면활성제에 의해 미생물의 활성도가 영향 받지 않아야 된다. 따라서 본 연구에서는 도양체적이거나 미생물 분석 등의 환경공학 분야에서 자주 사용되는 4종류의 계면활성제를 선정하여, 각 계면활성제가 미생물의 VOC 분해에 미치는 영향(biocompatibility)을 회분실험을 통해 우선적으로 확인하여 보았다. 사용된 계면활성제는 음이온 계면활성제 1종류 (SDS), 중성 계면활성제 2종류 (TritonX-100, Tween 80), silicone 계열 계면활성제 1종류 (BYK-345)를 대상으로, 각 계면활성제의 Critical Micelle Concentration (CMC)을 기준으로 실험에 사용한 농도를 결정하였다.

SDS를 사용하였을 경우에는 Fig. 2(a)에서 보는 것처럼 CMC의 절반 수준인 0.1%w/w를 사용하였을 때 이미 미생물에 의한 톨루엔 분해가 저해를 받았으며, SDS 농도가 CMC인 0.25%w/w에서도 같은 현상이 나타나는 것을 확인하였다. SDS를 사용한 경우 미생물에 의한 톨루엔 분해가 심각한 저해를 받은 이유로는, SDS가 미생물의 세포막이나 주요 효소(enzyme)를 변성시켜 미생물의 활성도를 떨어뜨리기 때문에 톨루엔 분해가 이루어지지 않을 수 있다.¹⁸⁾ 또한, SDS와 같이 미생물에 의해 쉽게 분해될 수 있는 계면활성제는 톨루엔과 동시에 존재할 경우 미생물이 SDS를 주 기질로 사용하기 때문에 톨루엔 분해속도가 낮아질 수 있다고 보고되고 있다.¹⁹⁾

TritonX-100를 계면활성제로 사용한 경우에는 Fig. 2(b)에 나타난 것처럼 서로 다른 계면활성제의 농도에 대해 미생물의 활성도가 크게 영향 받지 않는 것을 확인할 수 있었다. TritonX-100은 농도가 낮을수록 빠른 분해속도를 보이지만 미생물만 있는 경우와 크게 차이가 없기 때문에 TritonX-100에 의한 미생물 활성도 감소는 거의 없다고 할 수 있다.

Tween 80를 계면활성제로 사용한 경우도 계면활성제의 농도에 대해 미생물의 활성도가 크게 영향 받지 않는 것을

확인할 수 있었다 (Fig. 2(c)). Tween 80는 미생물만 있는 경우와 비교해 미생물에 의한 toluene 분해속도의 차이는 거의 없지만, 농도가 증가하면 TritonX-100보다는 톨루엔 분해 속도가 떨어지는 경향이 확인되었는데, 이는 Tween 80가 TritonX-100보다 분자량이 작아 미생물에 의해 더 쉽게 기질로 이용될 수 있기 때문이라고 판단된다.²⁰⁾

Silicone 계열 계면활성제인 BYK-345를 사용한 경우에는 기상의 톨루엔 농도가 빠르게 감소하다가 점점 감소하는 속도가 줄어든다. (Fig. 2(d)) 회분실험 초기에 기상의 톨루엔 농도가 빠르게 감소한 것은 미생물에 의한 분해라기보다는 BYK-345에 의해 기상에 존재하던 톨루엔이 액상으로 더 많이 이동되었기 때문이라고 해석된다. 하지만 톨루엔이 초기에 액상으로 많이 이동되기도 반응 후반부에 기상 농도 감소가 빠르지 않은 것은 BYK-345에 의해 미생물의 활성도가 감소했기 때문이라고 판단된다. 즉, silicone surfactant인 BYK-345는 미생물의 활성도에 영향을 미쳐 미생물에 의한 분해반응을 저해할 수 있다.

따라서 계면활성제를 이용해 톨루엔과 같은 VOCs를 처

리하기 위한 BFR시스템에서는 계면활성제에 의한 톨루엔의 용해도 증가의 측면에서는 silicone surfactant인 BYK-345가 가장 적합한 계면활성제이지만, 미생물의 활성도를 저하시키는 단점이 있으므로 TritonX-100이 가장 적합한 계면활성제라고 판단하였다. 이후 칼럼 실험에는 TritonX-100을 계면활성제로 선정하여 CMC 농도에서 BFR의 운전 효율을 고찰하였다.

3.2. Bioactive Foam Reactor의 물질전달률 평가

BFR의 물질전달속도는 BFR 시스템에 미생물 배양액 대신 영양염류 용액만을 첨가한 abiotic실험을 통해서 평가되었으며, 기준조건 (가스 체류시간 1분, 유입 톨루엔 농도 100 ppm_v)에서 운전되었다. BFR의 톨루엔 물질전달에 의한 기상과 액상에서의 농도변화 결과는 Fig. 3(a), (b)에 나타내었다. 실험시작과 동시에 거품접촉속 후단과 유출부 (outlet)에서의 기상 톨루엔 농도가 빠르게 증가하였으며, 운전을 시작한지 60분 이내에 유입부(inlet)의 기상 톨루엔 농도와 평형을 이루게 되었다. 또한 톨루엔 액상농도도 기

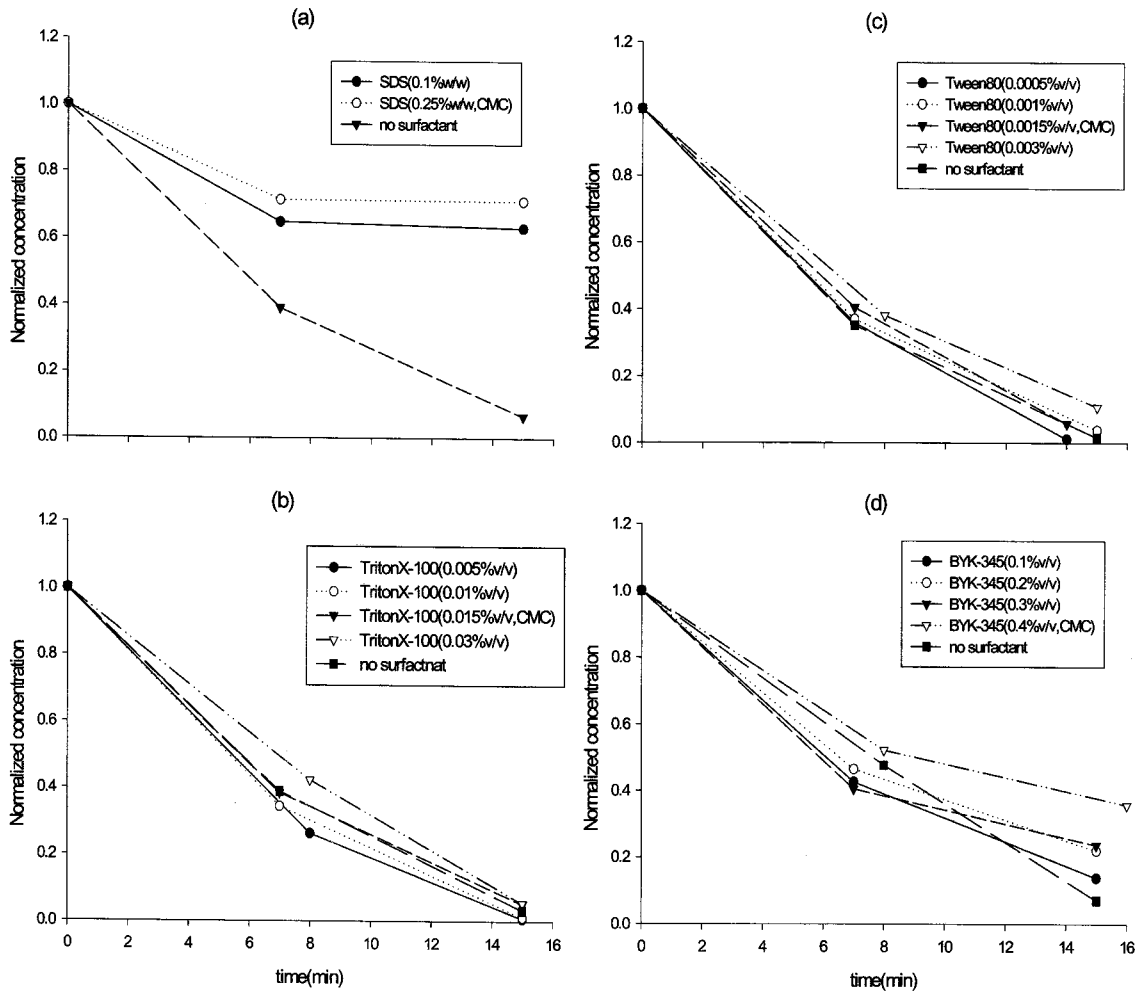


Fig. 2. Biological toluene degradation in the presence of (a) SDS, (b) TritonX-100, (c) Tween 80, and (d) BYK-345 as a function of various concentrations.

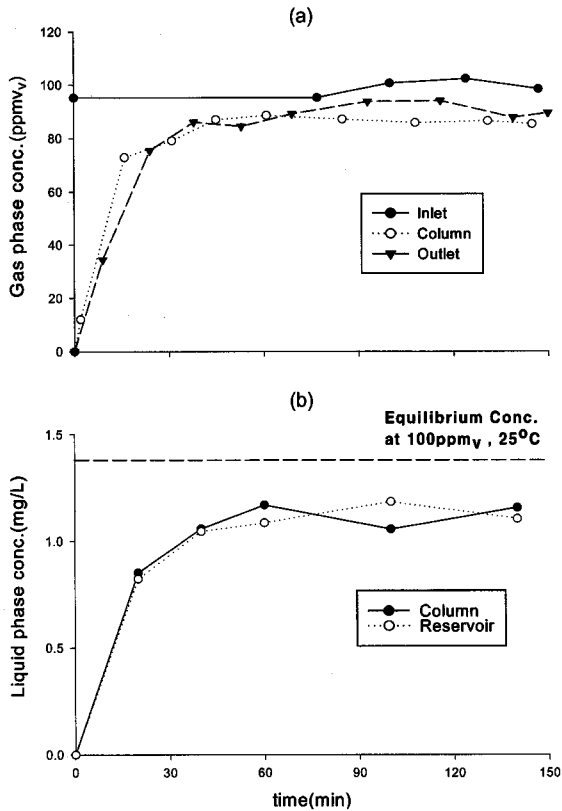


Fig. 3. Changes of the toluene concentrations (a) in the gas phase and (b) in the liquid phase without microbial culture in the bioactive foam reactor(BFR). The inlet gas stream contained gaseous toluene at the concentration of 100 ppmv, and the gas residence time of 1 min.

상 톨루엔의 농도 증가와 비슷한 경향을 보였다. 이 결과는 본 실험에서 구성된 BFR에서는 톨루엔 물질전달 속도는 상당히 빠르지만, 반응기 내에 실제 용해되는 톨루엔 양은 크지 않다는 것을 말해준다. 즉, 계면활성제로 사용된 TritonX-100에 의해 물질전달율이 증가될 수 있으나 실험 농도인 CMC에서 톨루엔의 용해도를 실제로 증가시키지 못했기 때문이다.

3.3. Bioactive Foam Reactor의 운전성능 평가

3.3.1. BFR의 물질 전달과 생물학적 분해

BFR 운전성능평가 실험은 abiotic 실험과 동일한 운전조건에서 미생물 배양액을 첨가하여 진행하였다. BFR의 기상 및 액상 모두 abiotic 실험 결과와 유사하게 60분 이내에 평형상태에 도달하였으며 (Fig. 4(a)), 평형상태에서 기상으로 유입된 톨루엔의 70%가 제거되는 것을 알 수 있었다. 액상에 존재하는 톨루엔의 양은 Fig. 4(b)에 나타나 있으며, 그 값은 본 연구의 기기 측정한계보다도 낮은 값이었다. 이것은 기상에서 액상으로 이동된 톨루엔이 미생물에 의해 매우 빠른 속도로 분해되고 있으며, 액상에 존재하는 미생물의 활성도가 높게 유지되고 있다는 것을 의미한다.

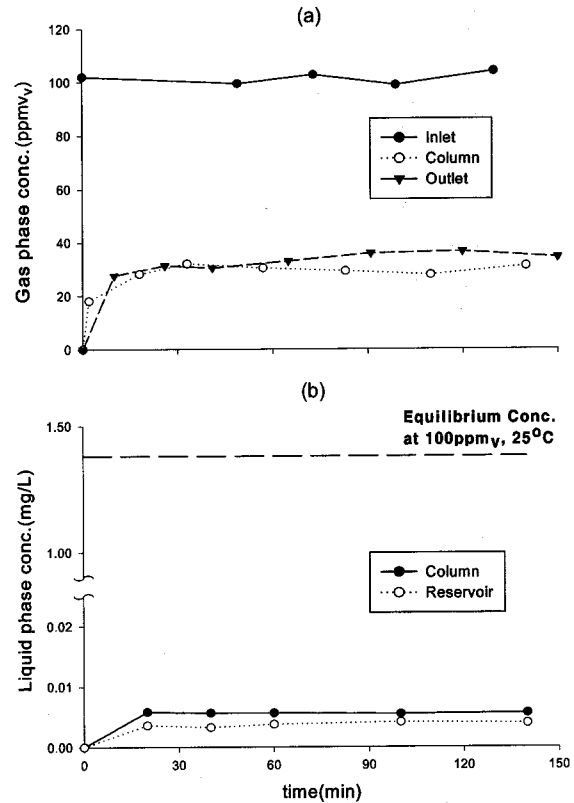


Fig. 4. Changes of the toluene concentrations (a) in the gas phase and (b) in the liquid phase with microbial culture in the bioactive foam reactor(BFR). The operating conditions were identical to the abiotic test whose results are illustrated in Fig. 3.

3.3.2. 가스 체류시간 변화의 영향

가스 체류시간의 변화가 BFR의 운전성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 가스 체류시간은 각각 0.5분, 1분, 2분 범위에서 변화시키고 톨루엔 유입농도를 상대적으로 감소시켜, 유입부하량을 76 g/m³/hr로 유지하였다. 실험결과 가스체류시간이 0.5분에서 2분으로 증가하면서 주입된 톨루엔의 제거율도 50%에서 80%까지 증가하는 것을 확인할

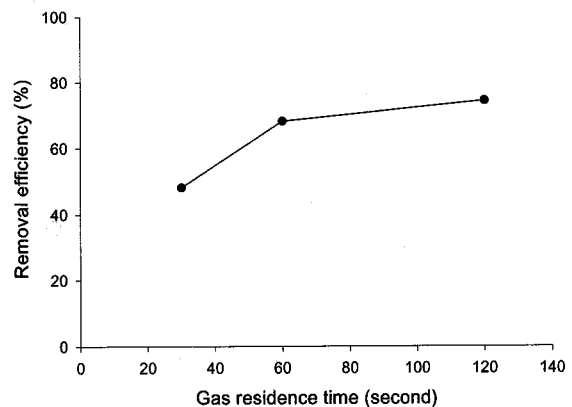


Fig. 5. The effect of gas residence time on the overall removal efficiency in the BFR.

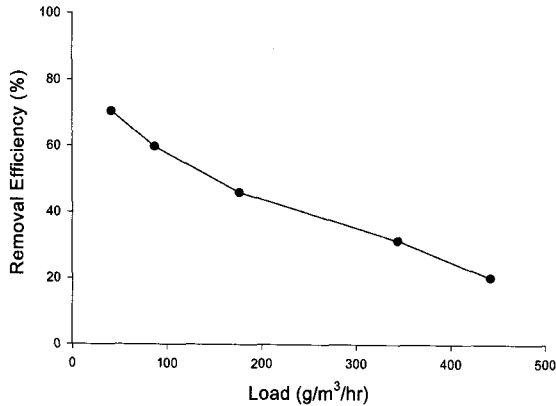


Fig. 6. Changes of the overall toluene removal efficiency as a function of toluene loading.

수 있었다. (Fig. 5) 이것은 가스 체류시간이 길어질수록 톨루엔이 기상에서 액상으로 물질 전달되는 양이 늘어나고, 액상의 활성미생물에 의해 빠른 속도로 분해되기 때문이라 판단된다. 그러나 본 실험에서는 몇 가지 운전상의 문제점도 발견되었는데, 가스 체류시간이 매우 작은 경우 거품형성조에서 공기의 단속흐름(short circuiting)이 발생하여 안정적인 거품생성이 이루어지지 않았고, 가스체류시간이 매우 큰 경우에는 너무 낮은 가스 속도 때문에 액체를 운반해줄 충분한 거품이 생성되지 못하였다.

3.3.3. 톨루엔 유입부하량 변화의 영향

톨루엔 유입부하량 변화가 BFR의 운전성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 가스 체류시간은 1분으로 고정시키고, 톨루엔 유입부하량을 38 g/m³/hr에서 454 g/m³/hr의 범위에서 변화시켰다. 실험 결과를 살펴보면 (Fig. 6), 톨루엔 유입부하량이 증가하면서 BFR의 톨루엔 제거 효율은 70%에서 20%까지 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 높은 유입부하량 조건에서 톨루엔 제거율이 낮아진 이유로는, 거품발생조나 거품접촉조에서 기상에서 액상으로의 톨루엔 물질전달에 한계가 있기 때문이라고 생각한다. 결국 물질전달의 한계로 인해 액상으로 전달되지 못한 톨루엔이 반응기를 그대로 빠져나가기 때문에 BFR의 톨루엔 제거효율이 저해되었다. 따라서 물질전달량을 증대시키기 위해서는 거품접촉조의 크기를 키워, 유입되는 기체가 거품과 접촉하는 시간을 늘려주는 것이 하나의 방법이 될 것이다.

톨루엔 유입부하량 변화의 영향에 관한 실험결과를 적용하여 분해능 곡선(elimination capacity curve)을 얻으면 Fig. 7과 같은 결과를 얻게 되며, BFR의 최대분해능(maximum EC)은 108 g/m³/hr임을 확인하였다. 기존의 기상 톨루엔 처리용 biofilters의 경우 일반적으로 5~55 g/m³/hr²¹⁾의 최대분해능을 가지는 것으로 알려져 있다. 결국 본 연구의 BFR시스템은 적은 양의 미생물과 작은 반응기의 크기에도 불구하고 다른 시스템에 비해 상당히 높은 최대분해능을 갖고 있다.

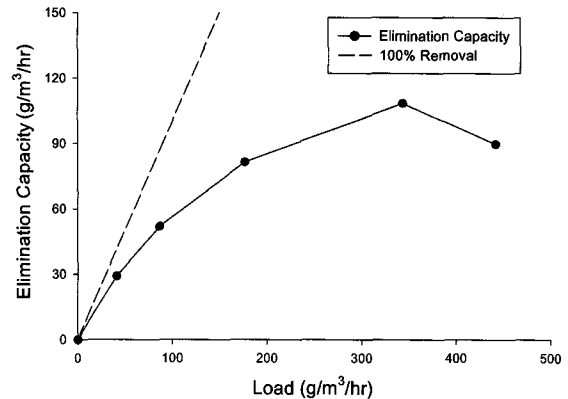


Fig. 7. Toluene elimination capacity (EC) curve as a function of toluene loading.

3.4. 동적부하변동 (transient loading) 실험

동적 부하변동 실험은 크게 세 단계로 나누어 실행되었다. 처음에는 기준 조건인 톨루엔 유입농도 100 ppm_v과 체류시간 1분에서 운전하다가 평형상태에 도달하면 톨루엔의 유입농도를 400 ppm_v으로 갑자기 증가시켜 2시간을 유지해 평형상태에 도달하게 하였다. 그리고 다시 톨루엔 유입농도를 낮추어 100 ppm_v이 되도록 하였다. 동적부하변동 실험에서 기상 톨루엔 농도의 변화를 살펴보면 (Fig. 8(a)), 기준조건의 운전상태에서는 70%의 톨루엔 제거 효율을 보였지만 유입부하량이 증가하면서 톨루엔 제거 효율이 50%까지 감소하였다. 정상상태에서 측정한 톨루엔 유입부하량 변화 실험결과와 마찬가지로, 급격한 톨루엔 유입부하 증가에 의한 물질전달의 한계 때문에 톨루엔 제거효율이 감소하였다. 그러나 톨루엔 유입농도가 다시 낮아졌을 때는 톨루엔 제거 효율이 곧바로 회복되는 것을 확인할 수 있었는데, 이것은 갑작스런 톨루엔 유입농도 증가 변화가 BFR내의 미생물 활성도를 감소시키는 충격부하로 작용하지는 않았음을 말해준다.

액상 톨루엔 농도의 변화 추이는 Fig. 8(b)에 잘 나타나 있다. 처음 BFR의 운전을 시작하는 기준조건에서는 액상에 존재하는 톨루엔의 농도는 거의 측정 한계보다도 낮았으나, 유입부하량이 증가되고 난 후거품접촉조 후에서의 톨루엔 농도가 2 mg/L까지 급격히 증가하였다. 비록 거품접촉조를 통과한 액상의 톨루엔 농도가 증가하였지만 이것은 여전히 유입농도인 400 ppm_v의 톨루엔 농도와 평형을 이룬다고 가정하고 Henry 상수로 계산한 액상 톨루엔 농도(5.52 mg/L) 보다는 훨씬 낮았다. 미생물 배양조에서는 여전히 톨루엔이 거의 검출되지 않았는데 이것은 거품접촉조를 지나면서 액상으로 이동된 톨루엔이 미생물 배양조에서 효과적으로 분해되고 있다는 것을 의미한다. 톨루엔 유입농도가 다시 낮아진 뒤에는 모든 시료에서 톨루엔 농도가 다시 측정한계 이하로 낮아졌다. 갑작스러운 톨루엔 유입농도의 증가에도 미생물 배양조 내에서의 톨루엔 농도가 여전히 낮다는 것은 기상에서 액상으로 전달된 톨루엔이 미생물에 의해 빠른 속도로 분해된다는 것을 의미하는 것이고, 결국,

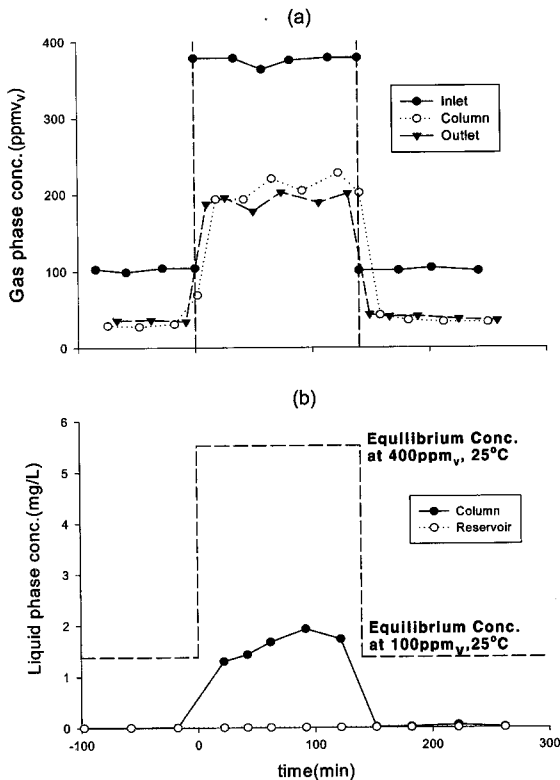


Fig. 8. Changes of the toluene concentrations (a) in the gas phase and (b) in the liquid phase during the transient loading test.

BFR의 톨루엔 제거는 거품형성조나 거품접촉조에서의 물질전달이 얼마나 효과적으로 일어나느냐에 달려 있다는 것을 입증한다.

4. 결론

본 연구의 주요 목적은 bioactive foam reactor(BFR) 시스템을 구축하고 여기에 사용될 적절한 계면활성제를 선정해 그 운전성능을 평가하는 것이었다. 이를 위해 계면활성제가 미생물의 활성도에 미치는 영향을 실험한 회분 실험과 BFR의 주요 운전변수(가스 체류시간과 톨루엔 유입부하량)가 반응기의 성능에 미치는 영향을 실험하였다. 계면활성제 선정을 위한 회분실험에서는 TritonX-100이 다른 계면활성제들 보다 톨루엔의 생분해 저해효과가 거의 없었다. 따라서 본 연구의 BFR 시스템에 사용할 수 적절한 계면활성제로 TritonX-100을 선정하였다. 선정된 계면활성제를 사용해 구성된 BFR시스템은 실제 톨루엔이 용해되는 양을 크게 증가시키지는 못하였으나, 기상에 존재하는 톨루엔을 액상으로 빠르게 이동시켜 미생물에 의해 분해되게 하였다. BFR은 가스 체류시간이나 톨루엔 유입부하량과 같은 운전 조건에 따라라도 톨루엔의 분해 효율에 많은 영향을 받았다. 가스 체류시간이 0.5분에서 2분으로 증가하면서 톨루엔의 제거 효율은 50%에서 80%까지 증가하는 경향을 보였으며, 반면에 톨루엔 유입부하량이 38 g/m³/hr에서 454

g/m³/hr으로 증가하면서 톨루엔 제거 효율은 70%에서 20%까지 감소하는 경향을 보여주었다. 또한 분해능의 측면에서는 최대분해능이 108 g/m³/hr로 측정되어 기존의 대기오염 처리를 위해 사용되는 일반적인 바이오필터보다 큰 분해능을 보여주었다. 동적 부하변동 실험을 통해 갑자기 증가된 오염물의 양에 전체 처리효율이 떨어질 수 있지만 오염물의 유입이 감소하면 활성도가 다시 회복된다는 점을 확인하였다. 결국 전체 톨루엔 제거효율의 측면에서 보면, BFR은 높은 성능과 안정된 운전을 보여주었기 때문에 기존의 담체 충전형 바이오필터법의 대안으로서 가능성이 있다고 할 수 있다. 하지만 BFR 기술의 실제 현장 적용을 위해서는 가스 체류시간이 매우 크거나 작은 경우에 발생하는 불안정한 거품생성 문제가 우선적으로 해결되어야 할 것이다.

참고문헌

1. Devlinny, J. S., Deshusses, M. A. and Webster, T. S., *Biofiltration for air pollution control*, CRC Lewis Publishers, New York, pp. 10~15(1999).
2. Cherry, R. S. and Thompson, D. N., "The shift from growth to nutrient-limited maintenance kinetics during acclimation of a biofilter," *Biotechnol. Bioeng.*, **56**, 330~339(1997).
3. Cox, H. H. J. and Deshusses, M. A., "Biomass control in waste air biotrickling filters by protozoan predation," *Biotechnol. Bioeng.*, **62**, 216~224(1999).
4. Laurenzis, A., Heits, H., Wubker, S. M., Heinze, U., Friedrich, C., and Werner, U., "Continuous biological waste gas treatment in stirred trickle-bed reactor with discontinuous removal of biomass," *Biotechnol. Bioeng.*, **57**, 497~503(1998).
5. Sabo, F., Schneider, T., and Fischer, K., "Improvement and application of high-efficiency biofilters," In proceedings of the 1995 USC-TRG conference on biofiltration. Tustin, CA, pp. 217~224(1995).
6. Song, J. and Kinney, K. A., "Effect of vapor-phase bioreactor operation on biomass accumulation, distribution, and activity," *Biotechnol. Bioeng.*, **68**, 508~516(2000).
7. Yang, C., Suidan, M. T., Zhu, X., and Kim, B. J., "Comparison of structures and performances of two types of rotating biofilters for VOC removal," In proceedings of the 2002 1995 USC-TRG conference on biofiltration. Tustin, CA: The Reynolds Group., pp. 231~240(2002).
8. Phipps, D. W., "Biodegradation of volatile organic contaminants from air using biologically activated foam," *US Patent*, No. 5,714,379(1998).
9. Kan, E. and Deshusses, M. A., "Development of foamed emulsion bioreactor for air pollution control," *Biote-*

- chnol. Bioeng.*, **84**, 204~244(2003).
10. Maurice, R., Handbook of Surfactants 2nd Ed., Porter & Associates(1994).
 11. Chang, M., Huang, C., and Shu, H., "Effects of surfactants on extraction of phenanthrene in spiked sand," *Chemosphere*, **41**, 1295~1300(2000).
 12. Huang, H. and Lee, W. G., "Enhanced naphthalene solubility in the presence of sodium dodecyl sulfate: effect of critical micelle concentration," *Chemosphere*, **44**, 963~972(2001).
 13. Deshpande, S., Shiau, B. J., Wade, D., Sabatini, D. A., and Harwell, J. H., "Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing," *Water Res.*, **33**, 351~360(1999).
 14. Deeb, R. A. and Alvarez-Cohen, L., "Temperature effect and substrate influence during the aerobic biotransformation of BTEX mixtures by toluene-enriched consortia and *Rhodococcus rhodochrous*," *Biotechnol. Bioeng.*, **62**, 526~536(1999).
 15. Ridgway, H. F., Safarik, J., Phipps, D., Carl, P., and Clark, D., "Identification and catabolic activity of well-derived gasoline-degradation bacterial from a contaminated aquifer," *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**, 3565~3575(1990).
 16. Yeh, D. H., Pennell, K. D., and Pavlostathis, S. G., "Effect of Tween surfactants on methanogenesis and microbial reductive dechlorination of hexachlorobenzene," *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, 1408~1416(1999).
 17. Hill, R. M., "Siloxane surfactant," *Silicone surfactants*, Hill, R. M., (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York(1999).
 18. Cserhati, T., Forgacs, E., and Oros G., "Biological activity and environmental impact of anionic surfactants," *Environ. international*, **28**, 37~348(2002).
 19. Goudar, C., Strevett, L., and Grego, J., "Competitive substrate biodegradation during surfactant-enhanced remediation," *J. Environ. Eng.*, **125**, 1142~1148(1999).
 20. Kim, I., Park, J.-S., and Kim, K.-W., "Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using nonionic surfactants in soil slurry," *Appl. Geochem.*, **16**, 1419~1428(2001).
 21. Deshusses, M. A. and Johnson, C. T., "Development and validation of a simple protocol to rapidly determine the performance of biofilters for VOC treatment," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 461~467(2000).