

# 이단미생물반응조에서 혼합 VOCs의 생분해 특성

## Biological Removal of a VOC Mixture in a Two-stage Bioreactor

송 지 현\*

세종대학교 토목환경공학과

(2006년 4월 25일 접수, 2006년 7월 7일 채택)

JiHyeon Song\*

*Department of Civil & Environmental Engineering, Sejong University*

(Received 25 April 2006, accepted 7 July 2006)

### Abstract

A two-stage bioreactor, which consists of a biotrickling filter module and a biofilter module in series, was investigated for the enhanced treatment of a VOC mixture, toluene and methyl ethyl ketone (MEK). Throughout the experiments, the overall inlet loading rate was maintained at approximately 43 g/m<sup>3</sup>/hr, but the inlet ratios of the VOCs were modified. The experimental results showed that the different ratios of the VOC mixture resulted in changes of overall removal efficiencies, elimination capacities (ECs) and microbial accumulation on the surface of each packing material. The ratio of inlet toluene to MEK at 50 : 150 was found to be most effective in terms of the overall removal efficiency, because, at this condition, MEK (i.e., the hydrophilic compound) was mostly removed in the biotrickling filter module and the following biofilter module was used to remove toluene. It was also found that when the inlet loading rate of the VOC mixture was serially increased stepwise within short-term periods, the ECs for toluene dropped significantly but the ECs for MEK increased at the ratio of the VOC mixture. These results implied that substrate interaction and/or substrate preferable utilization might have an effect on the biological removal of each compound in the two-stage bioreactor; therefore, the bioreactor should be operated in the condition where the substrate interaction could be minimized in order to maximize overall performance of the two-stage bioreactor.

**Key words** : VOCs, Two-stage bioreactor, Biotrickling filter, Biofilter, Toluene, MEK

### 1. 서 론

대기 중으로 배출되는 유해 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)에 대한 규제가 강화

되면서, VOCs를 효과적으로 제거할 수 있는 기술들이 다각도로 연구 개발되고 있다. 산업체에서 배출되는 VOCs를 처리하기 위하여 기존에는 탈기, 흡착, 고도산화 등의 물리·화학적 처리방법이 주로 사용되어 왔으나, 유해 부산물 생성 가능성 및 높은 유지관리비 등의 문제점이 대두되고 있다(Devinny *et al.*, 1999). 따라서 최근에는 기존의 방법들에 비해 환경

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-3408-3819, E-mail : songjh@sejong.ac.kr

친화적이며 유지관리 비용이 적게 드는 생물여과(biofiltration) 처리법이 광범위하게 사용되고 있다(Kennes and Veiga, 2001; van Groenestijin and Hesselink, 1993).

생물여과법에 대한 연구는 주로 단일 VOC를 이용하여 반응조 적용의 타당성, 효과적인 담체의 선정, 최적 미생물 선별 등에 집중되어 왔다(van Groenestijin and Hesselink, 1993). 그러나 산업현장에서 배출되는 VOC는 단독으로 배출되는 경우는 흔치 않으며, 여러 종류의 각기 다른 성질의 물질이 뒤섞인 혼합 VOCs 형태로 배출된다. 따라서 VOCs 저감기술로 생물여과법을 적용하는 경우에는 혼합 VOCs를 대상으로 처리 효율 및 용량 등이 결정되어야 하지만, 최근에는 혼합 VOCs에 대한 연구가 주목받고 있는 실정이다(Oscar *et al.*, 2004; 김종오와 이우범, 2003; Cox and Deshusses, 2002; Collins and Daugulis, 1999).

혼합 VOCs에는 소수성(hydrophobic)과 친수성(hydrophilic) 화합물, 또는 생분해성(biodegradability)이 높거나 낮은 화합물이 다양한 비율로 섞여있다. 혼합 VOCs의 생분해 반응은 물질 상호간에 영향을 미치며 경우에 따라 기질저해(substrate inhibition) 현상을 발생시켜, 전체 오염물질 제거율을 감소시킨다. 예를 들어, toluene과 ethyl acetate를 동시에 처리하는 바이오필터 연구결과에 의하면, ethyl acetate가 기질저해를 일으켜 toluene의 제거율을 감소시키는 결과를 나타내었다(Hwang *et al.*, 2003; Deshusses *et al.*, 1999). 또한, toluene에 순응시킨 미생물을 접종한 생물막반응조에 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (BTEX) 혼합물을 유입시키면 benzene에 의해 toluene 제거율이 급격히 저감되었으며, xylene에 의한 기질저해 영향은 작은 것으로 나타났다(Strauss *et al.*, 2004; du Plessis *et al.*, 2001). 결과적으로 혼합 VOCs를 처리하는 경우에 생물반응조 최적 운전조건이 각기 다르며, 또한 반응조에서 각 VOC의 분해 속도가 상대적으로 다양하기 때문에 모든 VOCs를 단일 형태의 생물여과 반응조에서 동시에 처리하기는 어렵다는 것을 알 수 있다.

일반적으로 생물여과 반응조는 운전방법에 따라 바이오필터(biofilter)와 바이오트리클링필터(biotrickling filter)로 나누어진다. 바이오필터는 퇴비, 나무껍질, polyurethane, 다공성 세라믹 등의 고정화 담체에 미생물을 부착 및 성장시켜 반응조에 유입되는

VOCs를 생물학적으로 산화한다. 바이오필터에는 압력손실 및 유지관리 노력을 최소화하기 위해 습도 유지를 위한 약간량의 수분만을 공급한다. 따라서 일반적으로 소수성이 강한 유기화합물의 흡수 분해 반응에 유리하다고 할 수 있다. 반면, 바이오트리클링필터는 미생물이 함유된 액상을 연속적으로 순환시켜 주는 방식으로 항상 담체 표면에 액상상태가 유지되므로, 친수성 물질 분해에 효과적이라 하겠다. 이러한 장·단점들 때문에 소수성과 친수성 VOCs를 동시에 제거하기 위해서는 둘 이상의 생물여과 반응조를 직렬로 연결한 새로운 형태의 이단미생물반응조(two-stage bioreactor)를 적용할 필요성이 있다. Chitwood and Devinney (1999)는 바이오트리클링필터와 바이오필터를 직렬로 연결한 형태의 이단미생물반응조를 적용하여 하수처리장에서 배출되는 친수성 무기화합물인 H<sub>2</sub>S와 소수성 VOCs를 동시에 제거한 연구를 수행하여 처리효율을 크게 향상시켰다. 그러나 VOCs 처리를 위한 이단미생물반응조를 실험적으로 연구한 사례가 매우 빈약하며, 또한 이단미생물반응조에서의 기질 저해 현상에 대한 체계적인 고찰이 이루어지지 않은 상태이다.

본 연구에서는 바이오트리클링필터 모듈(biotrickling filter module)을 전단에, 바이오필터 모듈(biofilter module)을 후단에 직렬로 설치한 이단미생물반응조의 VOCs 분해특성을 평가해 보았다. 대상 혼합 VOCs로는 도장 공정에서 일반적으로 함께 배출되는 toluene과 methyl ethyl ketone (MEK)를 선정하고, 상대적으로 친수성인 MEK의 유입에 의해 소수성 물질인 toluene의 기질저해 현상을 고찰하였다. 또한 혼합 VOCs (toluene과 MEK)을 각기 다른 유입 부하량으로 적용하여 이단미생물반응조의 제거능(elimination capacity, EC)을 측정하고, 각 조건에서의 기질간의 상호작용을 간접적으로 추정해 보고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 실험장치

실험실 규모 이단미생물반응조는 직사각형 모양의 아크릴 재질로 제작하였으며, 전단에 습식상태인 바이오트리클링필터 모듈을 배치하고 후단에 건식상태인 바이오필터 모듈을 설치하였다(그림 1). 두 모듈

의 본체는 가로, 세로, 높이 15, 15, 40 cm로 동일하게 제작하였으며, 담체는 각 모듈에 높이 30 cm씩 충전하여 총 14 L의 부피가 되게 하였다. 전단 바이오트리클링필터 모듈에는 순환되는 미생물 배양액의 원활한 흐름을 유지하도록 0.025 m 크기의 plastic pall ring (polypropylene 재질)을 잘게 파쇄하여 담체 (packing materials)로 사용하였으며, 후단 바이오필터 모듈에는 건식상태에서 미생물이 성장하기 유리한 인조 세라믹 담체 (Celite® R365, USA)를 사용하였다.

공기압축기 (air compressor)에서 가압된 공기 흐름에 일정량의 toluene과 MEK 혼합액을 syringe pump (KD Scientific, USA)로 직접 주입하였으며, 주입된 액상 VOCs는 압축공기 흐름 내에서 기화한 후 바이오트리클링필터 모듈 하부로 공급되었다. 혼합 VOCs로 오염된 공기는 전단 바이오트리클링필터 모듈 밑수조에서 위쪽으로 담체를 경유한 후, 후단 바이오필터 모듈에서도 하단 수조를 거쳐 상향으로 담체로 경유하여 배출되도록 하였다.

## 2.2 미생물 배양 및 접종

미생물 배양액은 하수종말처리장에서 채취한 활성슬러지를 이용하여 toluene에 순응된 우수 미생물 균주를 분리하여 사용하였다. Teflon-coated septum이 장착된 250 mL 유리병에 미생물 균주 1 mL과 영양염류 용액 50 mL을 넣고 toluene 100 µL를 3일 간격으로 주입하여 toluene 분해 능력이 높은 미생물 균종만을 선택적으로 계대배양 하였다. 이런 방식으로

배양된 혼합미생물 (mixed-culture)을 전단 바이오트리클링필터 모듈과 후단 바이오필터 모듈의 담체에 각각 4 L씩 뿌려주었으며 펌프를 이용해 순환시켜 주면서 접종하였다.

실험 초기에 미생물을 접종한 후에도 미생물 배양액과 영양염류 용액을 주기적으로 각 모듈의 담체에 공급하였다. 바이오트리클링필터 모듈에는 미생물 배양액을 반응기 위쪽에 설치된 스프레이 노즐을 통해 연속적으로 살포·순환시켜 주었으며, 후단 바이오필터 모듈에는 하루에 한 번 2분간 미생물 배양액을 순환시켜 주었다. 각 반응조 하단의 미생물 배양액은 매일 전체 부피의 1/3을 배출시키고 새로운 영양염류 용액으로 교환하였다. 본 실험에서 이용한 영양염류 용액의 조성은  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  1.42 g/L,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1.36 g/L,  $\text{KNO}_3$  3.03 g/L,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.5 g/L,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  1.5 mg/L,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  3.3 mg/L,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  2.5 mg/L,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1.8 mg/L,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.2 mg/L,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.4 mg/L,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.4 mg/L,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.2 mg/L,  $\text{H}_3\text{BO}_4$  0.2 mg/L이었다.

## 2.3 실험조건

이단미생물반응조 실험은 공기유량(공탑체류시간 1분과 0.5분)과 VOCs의 유입농도를 변화시키면서 4 가지 조건에서 수행되었으며, 평균 유입부하량은 항상  $43 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 이 되도록 유지하였다(표 1 참조). 반응조로 유입된 혼합기체의 비율에 따라 실험조건을 phase A, phase B, phase C, phase D로 구분하였으며,

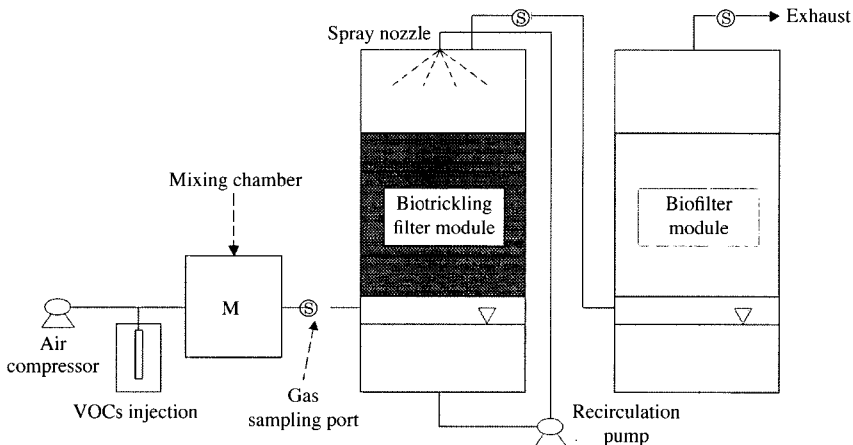


Fig. 1. Schematic and photo of the two-stage bioreactor used in this study.

**Table 1. Experimental conditions in each experimental phase.**

Phases	Inlet toluene concentration (ppm <sub>v</sub> )	Inlet MEK concentration (ppm <sub>v</sub> )	Total inlet concentration (ppm <sub>v</sub> )	Gas residence time (min)	Actual inlet loading (g/m <sup>3</sup> /hr)
A	100	100	200	1	43.0
B	50	50	100	0.5	44.3
C	150	50	200	1	42.8
D	50	150	200	1	43.0

각각 15일간 운전하였다. 각 phase 초기 시작 단계에서는 세척 건조된 담체를 반응조에 충전하고 앞에서 기술한 방식으로 배양된 미생물로 접종하였으며, 따라서 각 실험을 동일한 조건에서 시작하여 상호 비교할 수 있도록 하였다.

**2. 4 측정방법**

기체 시료는 바이오투리클링필터 모듈과 바이오필터 모듈의 전후에 설치된 유입구와 중간구, 유출구에서 gas-tight syringe를 이용하여 채취한 후 gas chromatography (HP 6890, USA)에 주입하여 toluene과 MEK 농도를 분석하였다. 검출기는 FID (flame ionization detector)를 사용하였으며, 운반가스는 헬륨을, GC column으로는 HP-5 capillary column을 사용하여 분석하였다.

각 phase의 정상운전 기간이 끝난 후에 VOCs 부하량을 단기간 단계적으로 상승시켜 VOCs 제거능 (elimination capacity, EC)을 측정하였다. 제거능 측정 방식은, VOCs 유입 부하량을 2시간 동안씩 순차적으로 상승시킨 후 유입부와 유출부의 농도를 측정하여 실험하였다.

또한 반응조 내부의 미생물 성장량을 확인하기 위하여, 바이오투리클링필터 모듈과 바이오필터 모듈에서 담체를 채취하여 각 담체 표면에 붙어있는 미생물량을 측정하였다. 이 실험은 전체 건조중량(dry weight)으로 측정하였으며 미생물량의 단위는 mg<sub>dry weight</sub> / g<sub>packing</sub>으로 나타내었다.

**3. 결과 및 고찰**

**3. 1 이단미생물반응조의 VOC 제거효율**

Phase A에서는 체류시간 1분, toluene과 MEK 각 100 ppm 유입농도 조건에서 이단미생물반응조를 총

15일간 운전하였으며(전체 VOC 유입 부하율 43.0 g/m<sup>3</sup>/hr), 그림 2(a)와 (b)에 각 VOC 제거효율을 나타내었다. Phase A 운전 초기에 toluene은 전단 바이오트리클링필터에서 약 60%, 후단 바이오필터 모듈에서 나머지 40%가 제거되어 전체적으로 99% 이상의 제거효율을 나타내었다. 그러나 이단반응조 운전이 지속되면서 전단에서의 toluene 제거효율이 약간 감소하는 경향을 나타내어 최종적으로 약 40% 수준의 제거효율을 보였으며, 전체 제거효율도 80~90% 수준을 나타내었다. 반면 Phase A 조건에서 MEK 제거효율은 약 30% 수준에서 상승하여 2일 이후부터는 전단 바이오투리클링필터 모듈에서 >98%의 MEK 제거효율이 관측되었다. 운전시작 직후의 낮은 MEK 제거효율은, 초기에 toluene에 순응된 미생물 배양액을 접종시켰으므로 반응조 내에서 미생물이 MEK에 순응하는 기간이 필요하였기 때문이라고 판단된다. 그러나 바이오투리클링필터에 접종된 미생물이 MEK에 순응된 이후에는 유입된 MEK 대부분이 전단 습식 모듈에서 제거되었다.

Phase B는 각 VOC의 물질전달 효과를 정성적으로 파악하기 위해 수행되었으며, 유입부하율(44.3 g/m<sup>3</sup>/hr)은 phase A와 동일하게 유지하면서 공기 체류시간(0.5분)만 단축시켰다. Phase B에서 MEK의 제거효율은 phase A와 유사한 경향을 나타내어(그림 2(b)와 (d)), 상대적으로 용해도가 큰 MEK에 대해서는 체류시간 단축 효과가 거의 나타나지 않았다. 반면 phase B 조건에서 toluene 제거효율은 phase A에 비해 불규칙하였으며 분해효율도 전반적으로 낮게 나타났다. 특히 phase B에서 toluene이 전단 바이오트리클링필터에서 용해/분해되어 제거된 양이 phase A에 비해 명확히 낮아졌는데, 이는 유속이 빨라짐으로써 용해도가 낮은 오염물질인 toluene의 전달물질이 제한됨에 따른 현상으로 보여 진다. 결과적으로 습식과 전식 생물막 반응조를 결합한 이단미생물반

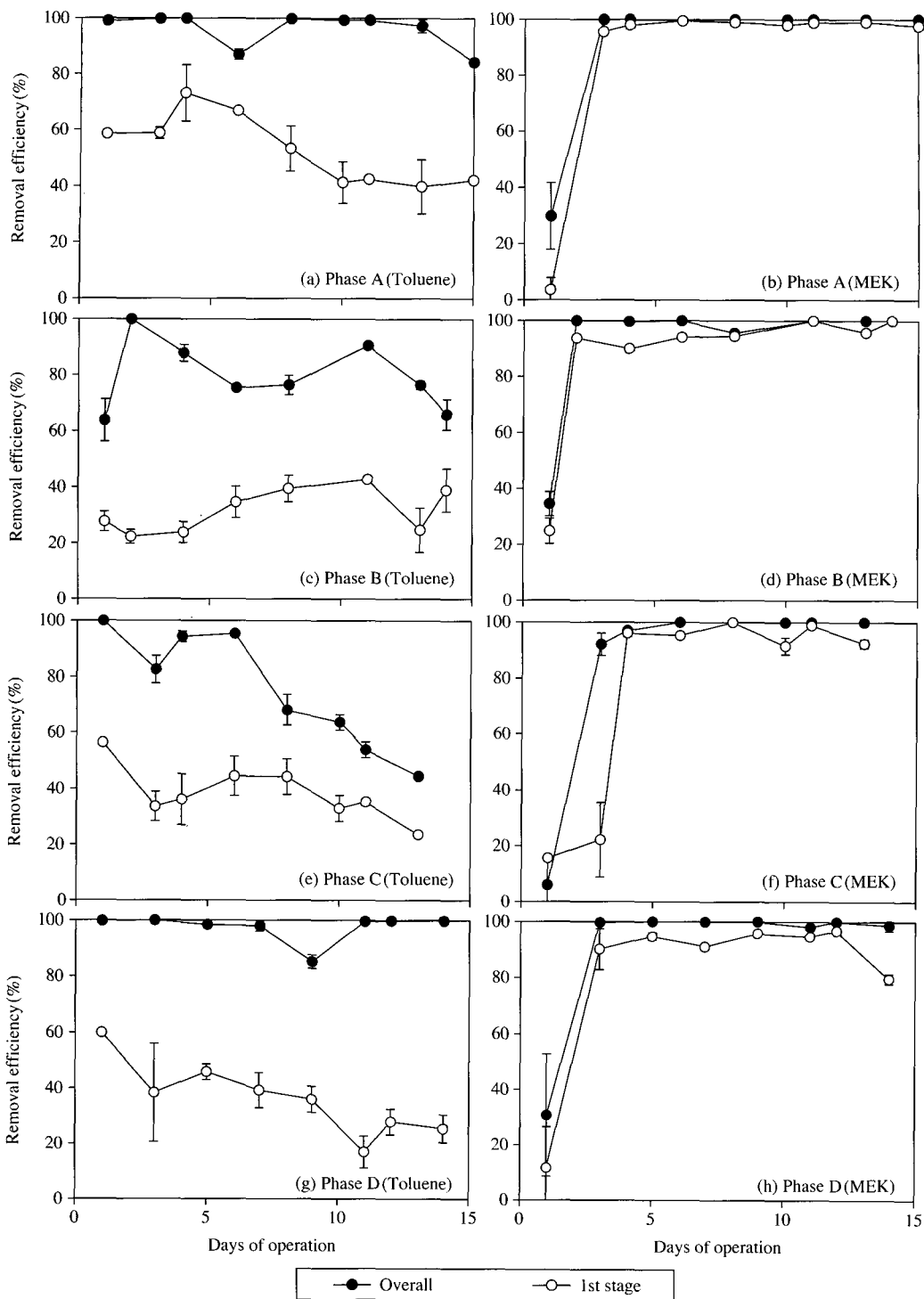


Fig. 2. Changes in toluene and methyl ethyl ketone (MEK) removal efficiencies over the experimental period in each experimental phase.

응조에서도 낮은 체류시간은 소수성 물질의 제거율 감소로 이어질 수 있으며, 따라서 물질전달의 영향은 최소화하면서 이단미생물반응조의 장점은 최대화할 수 있는 체류시간의 범위가 비교 연구되어야 할 것이다.

Phase C에서는 체류시간 1분으로 toluene과 MEK를 150 ppm과 50 ppm으로 유입시키면서(총 유입부하율 42.8 g/m<sup>3</sup>/hr) 이단미생물반응조의 각 VOC 처리 효율 변화를 확인하였다. 그림 2(e)와 (f)에 제시된 결과에 의하면, 운전 시작 후 첫째 날에는 MEK 전체 제거효율이 6%인 반면 toluene의 제거효율은 약 100%로 나타났다. 이는 실험시작 전 톨루엔에 순응시킨 미생물을 반응기에 접종시킴으로써 나타난 현상으로 볼 수 있다. 그러나 이후 toluene 제거효율은 점차적으로 감소하여 44%까지 낮아졌으며, 반면 MEK는 점차 증가하여 100%까지 도달하였다. Phase C 운전 종료시점에서 이단미생물반응조 바이오필터 모듈의 toluene 제거량을 계산해보면 21.6 (±1.06) g/m<sup>3</sup>/hr으로, phase A의 toluene 제거량 21.2 (±0.73) g/m<sup>3</sup>/hr과 유사하다. 즉, 본 연구에서 제작 실험한 이단미생물반응조를 일정한 조건에서 운전하는 경우 바이오필터 모듈의 toluene 제거율 한계는 약 21 g/m<sup>3</sup>/hr라고 할 수 있다. 따라서 이단미생물반응조를 운전하면서 고농도의 상대적 소수성(난분해성) 물질에 대한 높은 처리효율을 얻기 위해서는 건식 바이오필터 모듈의 담체 부피를 늘려 설계할 필요가 있다.

Phase D는 체류시간 1분에서 toluene과 MEK의 유입농도를 50 ppm과 150 ppm으로 조절(총 유입부하율 43.0 g/m<sup>3</sup>/hr)하여 이단미생물반응조를 운전하였다(그림 2(g)와 (f)) 앞의 실험들과 마찬가지로, phase D에서도 첫째 날은 toluene에 비해 MEK의 제거효율이 낮다가 빠른 속도로 증가하였다. MEK는 높은 유입농도임에도 불구하고 >99%의 전체 분해효율을 나타내었으며, 유입된 MEK의 대부분이 전단 바이오트리클링필터 모듈에서 제거되었다. Toluene의 경우, 낮은 유입농도에도 불구하고 전단 습식 모듈에서의 제거효율은 상대적으로 낮았으나, 유입된 toluene의 70% 이상이 후단 건식 바이오필터 모듈에서 제거되어, 전체 분해효율이 >99%를 나타내었다. 이상의 실험결과를 종합하면 이단미생물반응조에서 상대적으로 생분해도가 낮은 toluene의 제거는 후단

바이오필터에서 주로 발생하며, 이는 기존 문헌 결과(Chitwood and Devinny, 1999)와 일치한다. 결과적으로 이단미생물반응조의 운전 효율을 극대화시키기 위해서는 전단 습식 모듈에서 친수성 물질이 대부분 제거된 후, 후단 바이오필터 모듈에서는 소수성 물질을 처리하여 각 모듈의 장점을 살릴 수 있도록 조합되어야 한다. 본 실험 중에서 Phase D 실험결과는 각 모듈의 역할 분담이 가장 최적화된 상황을 나타내고 있다.

### 3.2 미생물 증식

습식과 건식 모듈을 직렬로 연결한 이단미생물반응조에서 동일한 부하량으로 유입되는 toluene과 MEK의 제거 특성은 각 VOC의 용해도 및 생분해도 그리고 미생물 축적량과 밀접한 관련이 있다. 각 실험조건에서 13일간 운전한 후, 담체 표면에 부착 성장한 미생물 양을 측정하였다(표 2). 모든 운전조건에서 대부분의 유입 MEK와 일부분의 toluene이 전단 바이오트리클링필터 모듈에서 분해 제거되었기 때문에, 전단 모듈의 담체에 축적되는 미생물 양이 상대적으로 많았다.

본 실험에서는 반응조 운전 시작 전에 세척 건조된 담체에 toluene에 순응 배양된 미생물은 접종시켰으나, MEK가 toluene과 함께 유입된 후에는 MEK 분해 미생물이 빠른 속도로 증식하여 MEK 유입량이 높은 phase D (toluene : MEK = 50 : 150)에서 증식한 전체 미생물 양이 가장 많았다. 반면 phase C 조건에서 축적된 미생물 양이 적었는데, 이는 유입된 MEK의 농도가 낮아 MEK 분해 미생물의 증식 성장량도 적으며, toluene 제거율이 한정돼 있어 toluene 제거미생물의 성장/증식량 또한 낮았기 때문이다. 일반적으로 ketone 화합물은 방향족 화합물에 비해 미생물에 의한 분해속도가 빠르며 (Deshusses and Johnson, 2000), 본 실험연구와 같이 혼합미생물을 접종한

**Table 2. Biomass quantities determined on day 13 in each phase.**

Phases	Biotrickling filter module (mg/g)	Biofilter module (mg/g)
A	47.2	17.0
B	38.6	10.1
C	32.5	8.5
D	63.0	19.4

경우 생분해속도가 빠른 유기화합물을 이용할 수 있는 미생물이 빠른 속도로 증식한다. 결과적으로 본 연구에서 적용한 각 실험조건의 혼합물 비율에 따라 생분해율과 미생물 증식 속도의 차이가 발생하였다. 그러나 본 연구 실험방법으로는 반응조 내에서 증식 성장한 toluene 분해미생물 양과 MEK 분해미생물 양을 정량적으로 구별하지는 못하였다.

### 3.3 VOC 제거능 (Elimination Capacity, EC)

각 실험조건에서 15일간 이단미생물반응조를 운전한 후 16~17일 사이에 VOC 부하량을 단기간 단계적으로 상승시켜 각 VOC 제거능을 측정하였다. 본 실험은 이단미생물반응조에 단기간 고농도로 유입되는 복합오염물질의 분해 특성과 각 VOC의 상호작용을 평가하기 위해 수행되었다. 그림 3(a)와 (b)에는 체류시간은 다르나 유입부하량과 toluene:MEK 비율

은 같게 15일간 운전한 후, 단기간 동적 부하변동 실험을 수행하여 측정된 제거능을 나타내었다. 단기 동적 부하변동 실험 결과, phase A에서 toluene과 MEK를 합한 전체 VOC 최대제거능 (maximum EC, ECmax)은 120 g/m<sup>3</sup>/hr이었으며, phase B의 전체 VOC 최대제거능 78 g/m<sup>3</sup>/hr이었다. 특히, phase B에서는 MEK 유입부하량을 올려도 제거율이 더 이상 상승하지 않는 현상이 나타나, 짧은 공기 체류시간에서 MEK 물질전달 제한에 의해 미생물반응조의 제거능이 한계에 도달하였음을 확인하였다.

그림 3(c)와 (d)는 phase A와 동일한 체류시간과 유입부하량 조건에서, toluene과 MEK의 비율을 변화시킨 경우 나타나는 단기 동적 부하변동 실험 결과를 보여준다. Phase C와 phase D에서 측정된 제거능은 기본적으로 phase A와 유사한 양상을 나타내었으나, toluene 제거능과 전체 VOC 최대제거능 값은

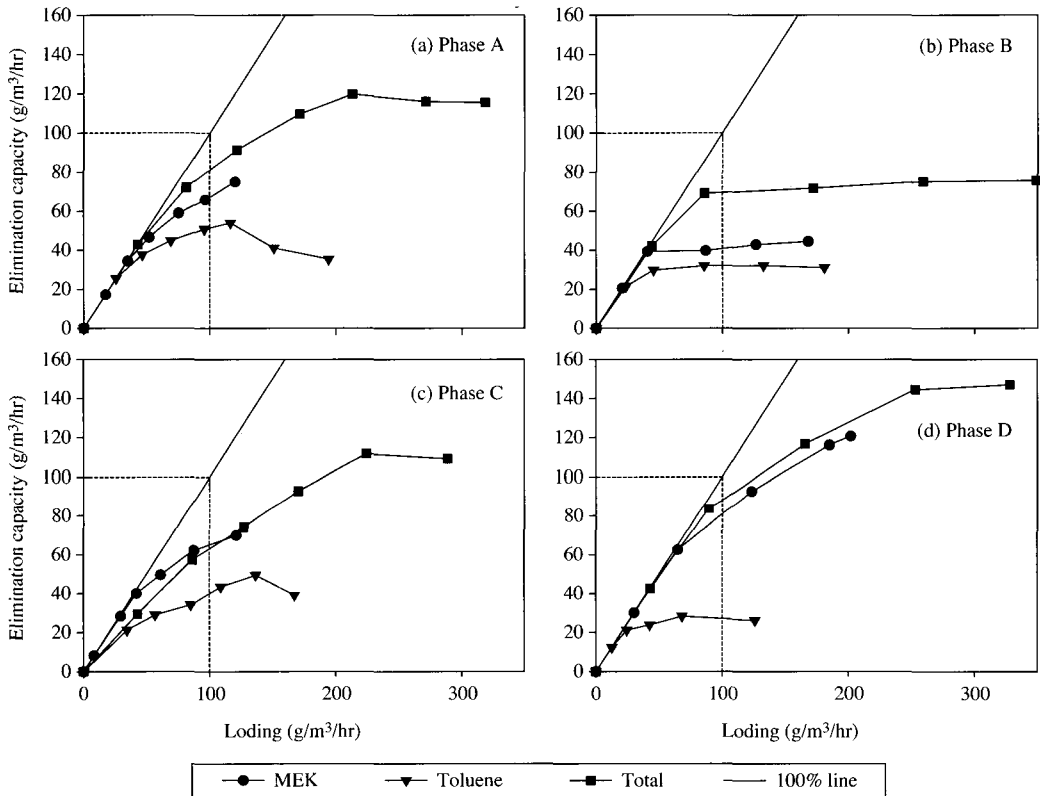


Fig. 3. Comparisons of elimination capacities (a) phase A (toluene+MEK=100+100 ppm) and (b) phase B (toluene+MEK=50+50 ppm) (c) phase C (toluene+MEK=150+50 ppm) and (d) phase D (toluene+MEK=50+150 ppm).

**Table 3. Elimination capacity results obtained with each phase.**

Phase	EC (elimination capacity)			
	Toluene <sup>a)</sup> (g/m <sup>3</sup> /hr)	MEK <sup>a)</sup> (g/m <sup>3</sup> /hr)	Total <sup>a)</sup> (g/m <sup>3</sup> /hr)	Maximum <sup>b)</sup> (g/m <sup>3</sup> /hr)
A	51	67	81	120
B	32	41	70	78
C	40	65	63	117
D	27	81	88	148

<sup>a)</sup>ECs determined from Fig. 3 in which the inlet loadings were 100 g/m<sup>3</sup>/hr

<sup>b)</sup>The maximum EC for overall VOCs (toluene+MEK)

뚜렷한 차이를 나타내었다. 각 조건에서의 최대제거능을 보면, phase C에서 117 g/m<sup>3</sup>/hr으로 phase A와 유사하였으며, phase D에서는 148 g/m<sup>3</sup>/hr로 가장 높은 최대제거능을 보였다. Phase D에서 가장 높은 제거능을 보인 이유는 15일간의 정상 운전 기간에 MEK 분해미생물 담체 표면에 가장 많이 부착 성장하여, 동적 부하변동 실험에서도 높은 MEK 분해율을 보였기 때문이다.

위에 언급한 최대제거능 수치는 toluene과 MEK가 각기 다른 비율로 이단미생물반응조에 유입되는 상태에서 측정된 결과로, 각 VOC 간의 상호작용을 평가하기는 어렵다. 따라서 본 연구에서는 유입부하율이 100 g/m<sup>3</sup>/hr인 경우를 가정하여(그림 3 점선), 이때의 각 VOC 제거능을 그래프 상에서 결정하였다(표 3) Phase A에서 toluene 유입부하량이 100 g/m<sup>3</sup>/hr일 때 제거능은 51 g/m<sup>3</sup>/hr, MEK 유입부하량이 100 g/m<sup>3</sup>/hr일 때 제거능은 67 g/m<sup>3</sup>/hr, 전체 VOC 유입부하량이 100 g/m<sup>3</sup>/hr일 때 제거능은 81 g/m<sup>3</sup>/hr이었다. Toluene과 MEK 유입비율이 3:1이었던 phase C에서는 각 유입부하량이 100 g/m<sup>3</sup>/hr인 상태에서 toluene은 40 g/m<sup>3</sup>/hr, MEK는 65 g/m<sup>3</sup>/hr의 제거능을 보였다. 반면 toluene과 MEK 유입비율이 1:3이었던 phase D에서는 toluene은 27 g/m<sup>3</sup>/hr의 제거능을 나타내었으나, MEK 제거능은 81 g/m<sup>3</sup>/hr으로 크게 증가하였다.

이 결과는 친수성 물질인 MEK가 전단 바이오트리클링필터 모듈의 액상에 용해된 후 미생물에 의해 쉽게 분해되어 미생물의 기질 선택(또는 선호)에 의한 현상임을 보여준다(Hwang *et al.*, 2003). 또한 유입부하율 100 g/m<sup>3</sup>/hr에서 phase C 기간에 유입비가

3:1임에도 불구하고 MEK에 비해 toluene의 제거능력이 훨씬 떨어졌으며 phase D 기간에는 유입비가 1:3임에도 불구하고 MEK의 제거능력이 3배 이상으로 훨씬 좋았다. 이는 MEK의 유입부하량 증가로 인해 toluene의 제거능을 저해시킴으로써 기질 상호간의 저해(substrate inhibition)로 인한 현상 또는 기질의 선택적 이용(substrate preferable utilization)의 현상으로 설명되어진다. 즉 MEK가 toluene 분해 반응을 억제하여 toluene 분해효율이 낮아졌거나, 또는 생분해도가 높은 MEK를 분해할 수 있는 미생물이 급격히 성장하는 반면 toluene 분해 미생물의 분해능력은 점차 감소되었다고 유추 해석할 수 있다. 따라서 이단미생물반응조에서 혼합 VOCs가 단기간 고농도로 변동 유입되는 경우에는 소수성(난분해성) 물질의 제거능이 오히려 감소할 수 있다. 결과적으로 현장설치용(full-scale) 반응조 설계 및 운전에서도 기질 상호작용에 의해 일부 VOC의 제거효율이 선택적으로 감소할 수 있으므로, 이에 대한 충분한 고려가 필요하다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 바이오트리클링필터 모듈과 바이오필터 모듈을 직렬로 연결한 이단미생물반응조를 적용하여, 친수성 및 소수성 혼합 VOCs의 배합 비율을 변화시키면서 각 VOC의 제거반응과 미생물 성장 양상을 실험을 통해 확인하였다. 또한 각 조건에서 VOC 유입비율이 제거능에 미치는 영향을 고찰해 보고자 하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- (1) 이단미생물반응조의 운전 효율을 극대화시키기 위해서는 전단 습식 모듈에서 친수성 물질이 대부분 제거된 후, 후단 바이오필터 모듈에서는 소수성 물질을 처리하여야 하며, 본 연구에서 제작 운전한 반응기의 경우에는 toluene과 MEK 유입혼합비가 1:3인 조건에서 가장 효율적인 상태를 유지하였다. 소수성(toluene) 물질의 제거효율을 향상시키기 위해서는 후단 바이오필터 모듈의 크기를 증가시킬 필요가 있었다.
- (2) 낮은 체류시간(빠른 공기유속)에서는 친수성 물질의 제거율에는 큰 변화가 없으나 용해도가 낮은 소수성 오염물질의 전달물질이 제한됨에 따라 제거



율이 저감되는 현상이 나타났다.

(3) 혼합 VOCs를 총 유입부하량 약 43 g/m<sup>3</sup>/hr로 동일하게 공급해도, 혼합물 종류 및 유입비율에 따라 각기 다른 양상을 나타내며 미생물의 경쟁 현상을 나타냈다. 즉, 생물막 반응조에서는 처리하고자 하는 혼합물 종류와 비율에 의해 생분해율과 미생물 증식 속도에 차이가 발생하며, 이는 VOC 처리효율과 제거능에 영향을 미친다.

(4) 혼합 VOCs를 단기간 고농도로 유입시켰을 때 측정된 toluene의 제거능 값은 MEK의 제거능에 비해 현저히 감소하였다. 이는 미생물에 의한 기질 상호간의 저해(substrate inhibition) 또는 기질의 선택적 이용(substrate preferable utilization) 현상으로 설명되어 진다. 따라서 미생물반응조에 유입되는 혼합 VOCs 농도가 크게 변화하는 경우, 난분해성 물질의 제거율이 상대적으로 더욱 저감될 수 있으므로 이에 대한 고려가 요구된다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2005-000-10675-0)지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

김종오, 이우범 (2003) 바이오필터에 의한 벤젠과 에틸렌 처리실험에 대한 고찰, 한국대기환경학회지, 19(3), 325-331.  
 Chitwood, D.E. and J.S. Deviny (1999) Evaluation of a two-stage biofilter for treatment of POTW waste air, Environ. Prog., 18(3), 212-221.  
 Collins, L.D. and A.J. Daugulis (1999) Benzene/toluene/p-

xylene degradation. PART II. Effect of substrate interactions and feeding strategies in toluene/benzene and toluene/p-xylene fermentations in a partitioning bioreactor, Appl. Microbiol. Biotechnol., 52(3), 360-365.  
 Cox, H.H.J. and M.A. Deshusses (2002) Co-treatment of H<sub>2</sub>S and toluene in a biotrickling filter, Chem. Eng. J., 87(1), 101-110.  
 Deshusses, M., C.T. Johnson, and G. Leson (1999) Biofiltration of high loads of ethyl acetate in the presence of toluene, J. Air Waste Manage. Assoc., 49, 973-979.  
 Deshusses, M.A. and C.T. Johnson (2000) Development and validation of a simple protocol to rapidly determine the performance of biofilters for VOC treatment, Environ. Sci. Technol., 34, 461-467.  
 Deviny, J.S., M.A. Deshusses, and T.S. Webster (1999) Biofiltration for air pollution control, Lewis Publishers, 15-36 pp.  
 du Plessis, C.A., J.M. Strauss, and K.H.J. Riedel (2001) BTEX catabolism interactions in a toluene-acclimatized biofilter, Appl. Microbiol. Biotechnol., 55(1), 122-128.  
 Hwang, S-C. J., C-M. Lee, H-C. Lee, and H.F. Pua (2003) Biofiltration of waste gases containing both ethyl acetate and toluene using different combinations of bacterial cultures, J. Biotechnol., 105, 83-94.  
 Kennes, C. and M.C. Veiga (2001) Bioreactors for waste gas treatment, Kluwer Academic Publishers, 47-74 pp.  
 Oscar, J.P., C.V. Maria, and C. Kennes (2004) Biofiltration of waste gases containing a mixture of formaldehyde and methanol, Appl. Microbiol. Biotechnol., 65(3), 235-242.  
 Strauss, J.M., K.J. Riedel, and C.A. du Plessis (2004) Mesophilic and thermophilic BTEX substrate interactions for a toluene-acclimatized biofilter, Appl. Microbiol. Biotechnol., 64(6), 855-861.  
 Van Groenestijin, J.W. and P.G.M. Hesselink (1993) Biotechniques for air pollution control, Biodegradation, 4, 283-301.