

Diffuser 형태의 중공사막 생물반응기를 이용한 기체상 BTX 제거

손영규¹ · 김지형¹ · 송지현^{2*}

¹고려대학교 사회환경시스템공학과, ²세종대학교 토목환경공학과

Performance of a Hollow Fiber Membrane Diffuser for the Biological Removal of Gaseous BTX

Young-Gyu Son¹ · Jee-Hyeong Khim¹ · JiHyeon Song^{2*}

¹Dept. of Civil & Environmental Engineering, Korea University

²Dept. of Civil & Environmental Engineering, Sejong University

ABSTRACT

In this study, a novel bioreactor system using a diffuser type hollow fiber membranes (hollow fiber membrane diffuser, HFMD) was applied to investigate the feasibility and biodegradation capacity for the treatment of a gaseous mixture consisting of benzene, toluene and p-xylene (BTX). First, A mixed culture pre-acclimated to toluene effectively biodegraded the BTX mixture at an overall removal efficiency of approximately 70% for a 20-day operational period. It was found that the biodegradation of toluene was slightly inhibited because of the presence of benzene and p-xylene. Second, the elimination capacity (EC) of total BTX increased up to 360 g/m³/hr, which was substantially higher than maximum ECs for BTEX reported in the biofiltration literature. Consequently, the hollow fiber membrane diffuser was considered as an alternative method over other conventional VOC-treating technologies such as biofilters.

Key words : Hollow fiber membrane, Bioreactors, BTX, Diffuser, Elimination capacity

요 약 문

본 연구는 산기관(diffuser) 형태로 운전되는 중공사막 생물반응기(Hollow Fiber Membrane Diffuser) 시스템을 복합 오염물질(benzene, toluene, p-xylene, BTX) 처리에 적용해 보고, 생물반응기에 의한 각 물질의 생분해 특성을 평가하기 위하여 수행되었다. 우선 toluene을 단일오염물질로 적용한 예비 실험기간 동안에 75% 수준의 안정적인 처리 효율을 확인할 수 있었다. 이후 BTX 복합오염물질을 적용한 본 실험기간 동안에도 별도의 적응기간 및 악영향 없이 70% 수준의 처리효율을 얻어낼 수 있었다. 이를 통하여 toluene 분해 미생물의 benzene, p-xylene의 분해 능력을 확인하였으며, toluene의 경우 복합오염물질 적용 시 다른 두 물질에 의해 소폭의 분해 저해가 발생하는 것을 알 수 있었다. 또한 분해능 실험에서 측정된 생물반응기의 BTX 분해능은 약 360 g/m³/hr이었으며, 이는 기존의 생물여과 공법에 제시된 최대분해능보다 높은 우수한 분해능이었다. 따라서 산기관 형태의 중공사막 생물반응기는 복합오염물질 처리에도 안정적인 운전특성을 나타내었으며, 기존의 VOCs 저감기술을 대체할 수 있는 친환경적인 기술이라고 판단된다.

주제어 : 중공사막, 생물반응기, BTX, 산기관, 분해능

*Corresponding author : songjh@sejong.ac.kr

원고접수일 : 2006. 1. 11 게재승인일 : 2006. 5. 23

질의 및 토의 : 2006. 10. 31 까지

1. 서 론

BTEX(Benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes)는 휘발성의 방향족 탄화수소로 원유와 가솔린과 같은 석유제품 등에서 흔하게 발견되는 물질이다. 직접적인 석유제품 이외에도 매년 수백만 톤 규모의 BTEX가 유기용매 및 살충제, 플라스틱, 합성 섬유 등의 원료 등으로도 폭 넓게 사용되고 있다(Harwood and Gibson, 1997). 따라서 지하 유류저장 탱크, 원료 저장고, 정제소 및 관망 등 많은 시설에서 BTEX 물질이 저장/이용/운송되고 있는데, 이러한 시설들에서의 유출에 의한 토양 및 지하수 오염이 새로운 환경문제로 대두되고 있다.

일반적으로 BTEX는 대수층에서 NAPLs(Non Aqueous Phase Liquids) 상태로 존재하며, 토양에 흡착 및 지하수에 용해되어 있지만, 비교적 높은 휘발성을 가지고 있어 SVE(Soil vapor extraction) 등의 공법 등을 이용하여 처리할 수 있다. 이러한 공법의 현장 적용 후 토양/지하수에서 분리되어 나온 배가스의 처리가 필수적으로 요구되는데, 현재는 흡착이나 열소각 등의 물리화학적 공법이 주로 적용되고 있다. 그러나 이들 물리화학적 공법의 단점들이 지적되고 있어, 보다 경제적이며 친환경적인 생물학적 처리공법이 다른 대안으로 제시되고 있다.

생물학적 처리공법 중 가장 대표적인 것이 biofilter와 같은 생물여과공법이며, 이 공법은 미생물이 부착 성장할 수 있는 천연 혹은 합성 담체(media)가 충전되어 있는 반응기 내부로 오염된 공기를 유입시켜 처리하는 기술로써, 제한된 조건(낮은 유량 또는 농도)에서는 현장 적용성이 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 유입부하량이 높거나 유량 변동이 심한 조건에서는 미생물의 과다성장으로 인한 막힘 현상(clogging), 압력 손실 등의 문제가 발생하여, 실제 현장에서 장기간 적용하기에는 아직 무리가 있는 것으로 판단되었다(van Groenestijn and Hesselink, 1993, Smith et al., 1996, Song and Kinney, 2000).

이러한 생물여과공법의 단점을 극복하기 위한 대안으로, 최근 중공사막을 이용한 멤브레인 생물반응기(hollow fiber membrane bioreactor, HFMB)가 대두되어 다양한 연구가 진행되고 있다. 문헌에 제시된 멤브레인 생물반응기의 장점은 다음과 같다(Kennes and Veiga, 2001).

- (1) 멤브레인의 넓은 표면적(specific area)과 짧은 전달 거리(diffusion length)를 통하여 물질전달이 보다 효과적으로 이루어질 수 있다.
- (2) 반응기 내부의 미생물 농도를 높게 유지할 수 있어 높은 제거효율을 지속할 수 있다.

(3) 미생물의 양적/질적 조절이 가능하여 막힘 현상 등을 예방할 수 있다.

(4) 주기적인 반응기 내부 액 배출을 통하여 대사부산물 축적을 제어할 수 있다.

생물학적 처리공법에 적용된 오염물질을 살펴보면 생물여과공법의 경우 toluene/heptane(Schindler and Friedl, 1995), gasoline vapor(Wright et al., 1997), toluene/xylene(Jorio et al., 1998), BTEX(Strauss et al., 2004) 등의 다양한 복합 휘발성 오염물질에 대한 연구가 진행되었는데, 중공사막을 이용한 생물반응기의 경우에는 TCE(Dolasa and Ergas, 1997, Pressman et al., 2000), toluene(Ergas et al., 1999, Ergas and McGrath, 1997, Kim and Kim, 2005), Butanol(Fitch et al., 2002), Propene(Reij and Hartmans, 1996) 등의 단일 휘발성 오염물질에만 연구가 집중되어 있다. 또한 이들 연구에서 membrane bioreactor가 contactor type으로 운전되며, 이 방법에서는 오염공기가 중공사막 내부 lumen side로만 흐르고, VOCs는 농도 경사에 의해 중공사막 외부 미생물 층으로 물질전달되는 형태로 운전된다.

이런 contactor type membrane bioreactor와는 별개로, 산기관(diffuser) 형태로 운전되는 membrane bioreactor에 대한 연구가 시작되고 있다. 산기관 중공사막 생물반응기에서는 중공사막 모듈 내부로 유입된 오염 공기가 전부 미세 세공을 통해 액상으로 빠져 나오게 되며, 부유 성장(suspended culture) 미생물에 의해 오염물질이 분해된다. 본 연구는 새로운 운전 방식인 산기관 중공사막 생물반응기(HFMD)의 적용성을 평가하고, 같은 부하량에서 단일 오염물질과 복합 오염물질 적용시 발생하는 오염물질 사이의 상관관계를 규명하기 위해 수행되었다.

2. 연구방법

2.1. 중공사막

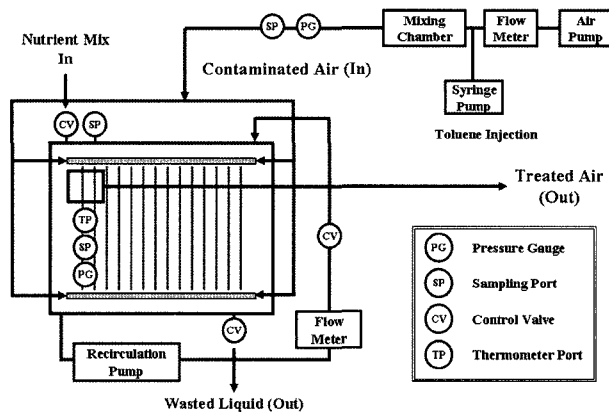
본 연구에서 사용한 중공사막은 본래 폐수처리용으로 개발되어 모듈 내부로 처리수가 유입되도록 한 친수성 제품을 VOCs를 효과적으로 전달하기 위한 diffuser 목적으로 사용하기 위하여 친수화 처리공정을 생략하여 소수성 특성을 갖도록 하였다. 중공사막의 자세한 사양은 Table 1과 같다.

2.2. 미생물과 영양염류

실험에 사용된 미생물은 하수처리장 반송슬러지를 채취하여 약 6개월간 폐놀을 유일 탄소원 및 에너지원으로 주

Table 1. Specifications of the hollow fiber membrane used in this study

Items	Specification
Material	polyethylene
Nominal pore size	0.4micron
O.D./I.D./Wall thickness	650/410/120 micron
Fiber length	0.3 m
Number of fibers in a module	7×75

**Fig. 1.** Schematic of the Hollow-fiber membrane bioreactor system.

입하여 배양한 후, 본 실험 2개월 전부터 톨루엔을 유일 탄소원 및 에너지원으로 바꾸어 20L 용기에서 배양하였다. 본 실험에서 사용한 영양염류의 조성은 Song, et al. (2000)의 조성을 일부 개선한 것으로 기본적으로 반응기 내에서 톨루엔을 분해하는데 필요한 질소, 인 등의 영양분의 고갈이 일어나지 않게 하는 것을 원칙으로 하였다. 주입되는 영양염류는 KH_2PO_4 2.72 g/L, Na_2HPO_4 1.42 g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1.32 g/L, KNO_3 3.03 g/L를 주 영양염류로 하고, 미량 영양염류 용액을 1 mL/L 주입하여 조제하였다.

2.3. 반응기 구성과 운전

실험실 규모의 산기관 형태 중공사막 결합형 생물반응기(HFMD)는 전체 부피가 5 L인 아크릴 재질의 반응기로, 1단의 중공사막 모듈이 반응조 하단에 침지형으로 설치되어 diffuser 역할을 수행할 수 있도록 구성하였다 (Fig. 1). 에어펌프에 의해 일정 유량으로 유입된 공기는 톨루엔 원액이 담긴 syringe pump에 의해 주입된 후 기화되는 휘발성 유기오염물과 만나게 되고, 5 L의 부피를 갖는 mixing chamber를 거치면서 공기와 충분히 섞이게 된다. 오염된 공기는 반응기의 양쪽 유입부를 통해 중공사막 모

듈로 유입되어 중공사막의 pore를 통하여 반응기 내부 액상(liquid volume = 3 L)으로 물질전달 된다. 이렇게 유입된 휘발성 유기오염물은 1차적으로는 중공사막에 부착 성장하는 미생물에 의해, 2차적으로는 반응기 내부의 액상에서 부유 성장하는 미생물에 의해 분해·제거되며, 처리된 공기는 반응기 상단에 위치한 유출부로 배출되게 된다. 부유성장 미생물이 서식하는 반응기 내부 액은 전달된 오염물의 원활한 섞임을 유도하기 위하여 펌프를 통하여 일정 유량(6 L/min)으로 순환시켜주었다. 또한 미생물에 의한 유기물 분해가 최적의 조건에서 이루어지도록 하기 위하여 반응기 내부 액을 매일 일정량(0.3 L/day) 교체하였다. 이러한 내부 액의 교체는 질소, 인 등의 영양분을 미생물에 충분히 공급한다는 의미 이외에도 필요 이상의 미생물 성장을 제어하며, 반응기 내부에 대사 부산물이 축적되어 생길 수 있는 여러 악영향을 예방하는 측면을 가지고 있다.

반응기 운전은 반응기 내부에 충분한 양의 미생물을 확보하기 위하여 toluene을 단일 오염물질로 적용한 phase 1 실험과, 이 후 benzene, toluene, p-xylene(BTX)의 복합 오염물질을 적용하여 운전한 phase 2 실험으로 나누어 진행하였다. Phase 1 기간 중에는 toluene 유입부하량이 기존 biofilter 공법에서의 최대 분해능으로 알려진 100 g/m³/hr 수준이 되도록 주입하였고, 충분한 양의 미생물이 확보되었다고 판단되는 6일째부터 benzene, toluene, p-xylene의 복합 오염물질을 적용한 phase 2 실험을 시작하였다. Phase 2 실험에서 복합 오염물질인 BTX를 같은 부피비로 섞어, phase 1 기간 동안 주입된 toluene과 동일한 양의 탄소원이 주입되도록 하였다. 이 때 적용된 유입부하량은 benzene, toluene, p-xylene 각각 41, 32, 28 g/m³/hr으로, 총 유입부하량이 예비기간 동안 주입된 toluene 단일 유입부하량인 100 g/m³/hr과 거의 같게 하였다. 이상의 운전기간 동안 유입부, 유출부의 오염물질 농도 측정을 통한 처리효율을 분석하였고, 내부 액을 일부 채취하여 부유성장 미생물의 농도를 측정하였다.

이상의 실험 이외에 HFMD의 최대 분해능을 알아보고, 높은 부하 조건에서의 오염물질 사이의 상관관계를 알아보기 위하여 phase 1과 phase 2에서 각각 단일 오염물질과 복합 오염물질에 대한 분해능 실험(Elimination capacity test, EC test)을 수행하였다.

2.4. 분석 방법

기상의 휘발성 유기 오염물질의 유입농도 및 유출농도는 반응기의 유입부 및 유출부 sampling port에서 Mininert

syringe valve(Supelco, USA)를 장착한 500 μ l Gas tight syringe(Hamilton #1750, USA)를 이용하여 기상으로 시료를 채취하였다. 채취된 시료는 FID 및 HP5 column이 장착된 GC(Agilent HP-6890, USA)에 manual injection 하여 톨루엔 농도를 측정하였다. 액상 톨루엔 농도는 0.1 μ m 공극의 syringe filter(Whatman, USA)가 장착된 1회용 syringe를 이용하여 부유물질이 제거된 액상 시료를 채취한 후, Purge & Trap(Tekmar)이 장착된 위와 동일한 사양의 HP6890N GC에 주입하여 분석하였다. GC는 캐리어 가스로 헬륨을 이용하였고, 오븐, 주입부, 검출부 온도를 각각 160, 160, 250°C로 하여 운전하였다.

VOCs 분해 미생물의 반응기 내 성장 정도를 알아보기 위하여 내부 액상의 COD를 측정하였다. COD 측정을 위한 시료는 반응기 내부의 액상에서 syringe를 이용하여 채취한 뒤, 질소 가스를 이용하여 잔존 톨루엔을 제거하여 준비하였다. 이후 Hach Company의 COD Digestion Reagent vials에 시료 2 mL를 주입하여 150°C에서 2시간동안 digestion 시켰으며, 이후 600 nm에 흡광도를 측정하여 COD 농도로 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미생물에 의한 복합 VOCs 제거

HFMD 전체 실험은 충분한 양의 초기 미생물 농도를 확보하고, 단일 오염물에 대한 반응기의 거동을 파악하기 위해 toluene 만을 주입한 phase 1과 복합 오염물질 적용 시 diffuser 형태의 중공사막 생물반응기의 거동을 알아보기 위하여 benzene, toluene, p-xylene(BTX)의 3가지 오염물질을 동시에 적용한 phase 2로 나누어진다. Phase 1 실험은 내부 부유 미생물의 농도가 약 2,000 mg-COD/L 수준이 되는 5일째까지 진행하였으며, 이후 6일째부터 복합오염물질에 대한 거동을 분석하기 위하여 BTX를 같은 부피비로 섞어 주입하였다. Phase 2에서, 각 오염물질의 유입부하량은 benzene, toluene, p-xylene 각각 41, 32, 28 g/m³/hr로 전체 유입부하량이 phase 1과 동일한 100 g/m³/hr 정도가 되게 하였다. 전체 실험 기간 동안의 유입부, 유출부 농도 측정을 통한 분해효율 분석 결과와 내부 부유성장 미생물의 농도 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Phase 1에서는 약 1일 정도의 적응기간 이후 73-77%의 비교적 일정한 toluene 분해효율을 얻을 수 있었다. 그러나 반응기 내부의 미생물 양은 5일째 1,700 mg COD/L 수준이 될 때까지 지속적으로 증가하는 양상을 나타내어 미생물의 양이 증가하면 처리효율이 증가할 것이

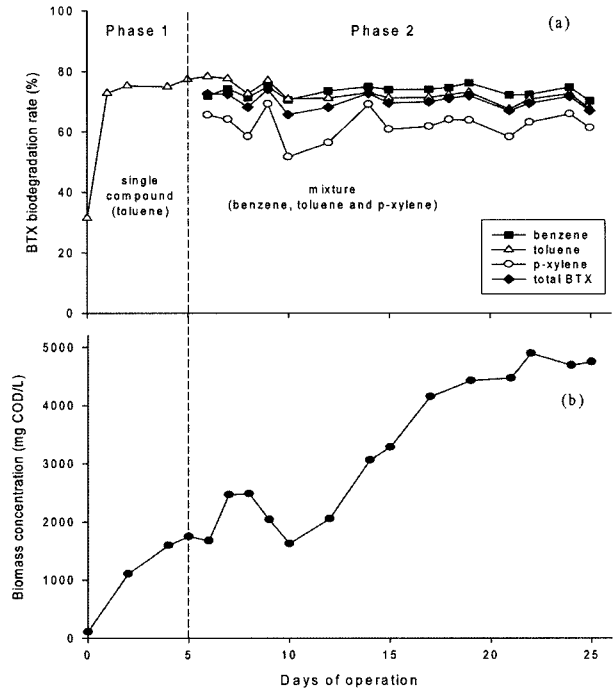


Fig. 2. Changes in (a) BTX removal efficiencies and (b) biomass concentration in the diffuser-type HFMB.

리는 일반적인 예상과는 어긋나는 결과를 나타내었다. 이러한 결과의 원인으로 본 반응기의 특성상 발생할 수 있는 물질전달 제한(Mass transfer limit)이 일어나는 상황을 고려해 볼 수 있다. 이는 내부 액의 깊이가 5 cm 정도로 매우 낮아 실제 중공사막 모듈에서 오염된 공기방울이 내부 액을 거쳐 반응기의 head space로 나오기 까지, 즉 기상의 오염물질이 액상으로 전달되어 미생물과의 접촉이 이루어지기까지의 체류시간이 매우 짧기 때문에 발생하는 것으로 판단되었다. 실제로 반응기 내부의 액상 toluene의 농도는 거의 측정되지 않았지만, 유출부에서 기상의 toluene 농도는 일정하게 검출되고 있는 것으로 보아 유입되는 기상의 오염물이 모두 액상으로 전달되기에는 액상과의 접촉시간이 부족한 것을 확인하였다.

6일째부터 benzene, toluene, p-xylene의 복합 오염물질을 적용한 phase 2 실험을 시작하였다. 새롭게 주입되는 benzene, p-xylene에 대한 적응 기간(acclimation period)은 관찰되지 않았으며, 즉각적으로 일정 수준의 처리효율을 얻어 낼 수 있었다. 일반적으로 복합오염물질에 대한 미생물 분해 시 물질의 종류, 존재하는 미생물의 종류 등에 따라 촉진(induction), 저해(inhibition), 공대사(cometabolism) 등의 분해 메커니즘이 일어나는 것으로 알려져 있다(Jorio et al., 1998). 그러므로 오염물질의 조합 조건에 따라 BTX 상호간의 상관관계에 의해 분해가 촉진되거나

저해되는 등의 현상이 발생할 것으로 예상되었다. 본 연구에서는 특히 toluene 단일 오염물질 적용시의 유입부하량과 benzene, toluene, p-xylene을 모두 적용한 혼합 오염물질의 총 유입부하량이 같기 때문에 같은 유입부하량에 대한 단일오염물질과 복합오염물질의 적용 결과를 비교할 수 있었다.

복합오염물질을 적용한 본 실험기간에도 부유성장 미생물의 농도가 증가함에도 불구하고 분해효율이 증가하지 않는 물질전달 제한 현상이 일어났는데, 역시 반응기 내부 액상의 농도 측정 결과 BTX 물질이 매우 낮게 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 물질별로 평균 분해효율과 처리부하량을 살펴보면 benzene의 경우 평균 73%의 분해효율에 30 g/m³/hr의 처리부하량을, toluene의 경우 72%의 분해효율에 23 g/m³/hr의 처리부하량을 나타내었으며, p-xylene의 경우 가장 낮은 60%의 분해효율과 16.8 g/m³/hr의 처리부하량을 보여주었다. 여기에서 처리부하량, 분해효율 등을 이용하여 비록 물질전달제한 조건이지만, BTX 각 물질의 액상에서의 물질전달속도 순위 및 생분해도를 간접적으로 알아볼 수 있을 것이다. 그 결과 benzene, toluene의 경우 유사한 분해효율을 근거로 비슷한 수준의 물질전달 및 생분해도를 나타내고 있는 것으로 판단하였다. 그러나 p-xylene의 경우 다른 두 물질에 비해 상대적으로 물질전달속도가 느리며, 생분해도 역시 떨어지는 것으로 분석되었다. 복합오염물질 적용에 대한 유입 부하량 및 실험결과를 Table 2에 나타내었다.

이렇게 xylene의 분해효율이 낮은 이유는 xylene의 용해도가 다른 두 물질에 비해 상대적으로 낮기 때문에 물질전달시 더 큰 제한을 받고 있으며, 비교적 상대적으로 큰 분자 형태를 가지고 있고, 두 번째 작용기인 -CH₃에 의해 구조적으로 생분해 반응이 방해 받기 때문이다

(Jorio et al., 1998). 이러한 상대적으로 낮은 xylene의 분해 경향은 기존의 BTEX의 분해 효율에 대한 연구에서도 정도의 차이는 있지만 확인할 수 있었다(Kennes et al., 1996, Jorio et al., 1998, Deeb et al., 1999, Strauss et al.). Table 3에 benzene, toluene, p-xylene의 대표적인 물리화학적 특성을 나타내었다.

단일오염물질 적용 시와 복합오염물질 적용 시 toluene의 분해 정도가 어떠한 차이가 있는지 알아보기 위하여 phase 1과 phase 2의 실험결과를 비교해보았다. 우선 단일오염물질이 적용된 phase 1에서의 toluene 분해는 75% 수준으로 일정하게 유지되었으나, 혼합오염물질을 적용한 phase 2에서는 초기에는 phase 1의 분해효율이 유지되지만, benzene, p-xylene이 지속적으로 주입되자 일정 시간 이후 처리효율이 70% 수준으로 감소하는 경향을 나타내었다. 큰 차이는 아니지만 이러한 분해효율의 감소는 toluene의 분해가 다른 두 물질에 의해 저해 받고 있다는 것을 보여주는 결과이다. 이와 같은 복합오염물질 적용시 toluene 분해의 저해는 기존 biofilter 공법 연구에서도 확인해 볼 수 있는데, 특히 toluene과 xylene을 동시에 적용한 결과를 살펴보면 Jorio, et al. (1998)의 연구에서는 xylene 적용 후 toluene의 처리효율이 20% 이상 감소하였고, Strauss et al. (2004)의 연구에서도 역시 toluene의 처리효율이 10% 정도 감소하는 등 본 연구결과 보다 비교적 큰 처리효율의 차이를 보여줌을 알 수 있었다.

3.2. 분해능 실험(Elimination capacity tests, EC tests)

HFMD의 BTX에 대한 최대 분해능 수준을 알아보고, 단일오염물질 적용 시와 복합오염물질 적용 시의 toluene 분해 경향의 차이, 즉 toluene의 분해 저해 현상을 높은 부하 조건에서 재확인해보기 위해 phase 1과 phase 2에

Table 2. Summary of BTX mixture experiments

Chemicals	Inlet loading rate (g/m ³ /hr)	Degradation rate (%)	Elimination loading rate (g/m ³ /hr)	Liquid concentration in the bioreactor (mg/L)
Benzene	41	73	30	0.00256
Toluene	32	72	23	0.00253
p-xylene	28	60	16.8	0.03338

Table 3. Physical and chemical properties of benzene, toluene and p-xylene at 25°C

Chemicals	Formula	Molecular Weight	Vapor pressure (mmHg)	Water Solubility (g/L)	Octanol-water partition coefficient (log P)	Henry's law constant (kPa/mol/m ³)
Benzene	C ₆ H ₆	78.11	94.5	1.78	2.13	0.557
Toluene	C ₇ H ₈	92.14	28.1	0.531	2.73	0.660
p-Xylene	C ₈ H ₁₀	106.17	8.8	0.181	3.15	0.690

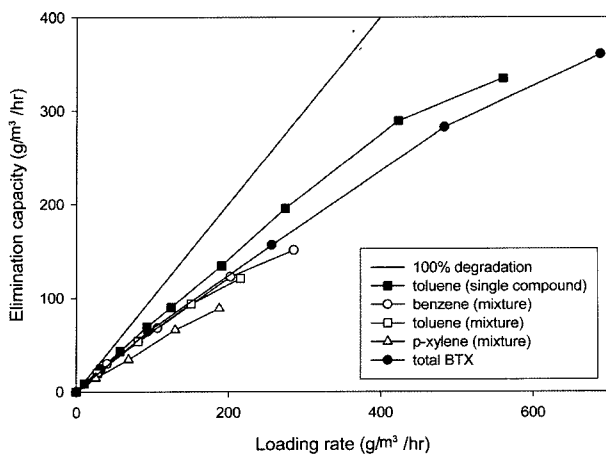


Fig. 3. Elimination capacity (EC) curves for toluene (single compound) and mixture (benzene, toluene and p-xylene).

서 각각 분해능 실험을 수행하였다. 분해능 실험은 정상 상태(pseudo steady-state)에 도달한 반응기에 오염물질의 유입농도를 단시간(본 실험에서는 2시간) 동안 급격히 증가시킨 후 제거되는 오염물질의 양을 측정하는 실험이다 (Deshusses and Johnson, 2000). 이 실험의 결과는 동적 부하 변동(dynamic loading condition)에서의 반응기의 운전특성을 알아볼 수 있으며, 최대분해능을 확인하여 반응기의 주요 설계인자로 이용될 수 있다. 본 연구에서는 우선 예비 실험기간동안 toluene에 대하여 EC test를 수행하여 단일오염물질에 대한 분해능을 알아보았고, 다음으로 본 실험기간동안 분해효율 측정 시 적용한 것과 마찬가지로 같은 부피비로 섞인 BTX를 이용하여 복합오염물질에 대한 분해능을 분석해보았다. Fig. 3에 각각의 분해능 실험 결과를 나타내었다.

일반적으로 더 이상의 유입부하 증가가 처리 부하 증가로 이어지지 않는 최대 분해능(EC_{max})을 확인하는 상태에서 분해능 실험을 종료하지만, 본 연구에서는 매우 높은 부하 유입으로 인한 미생물의 활성도 저해가 예상되어 최대분해능을 얻어 내기 전에 실험을 종료하였다. 최종적으로 적용한 BTX 합계 부하량은 약 $700 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 로 benzene, toluene, p-xylene 각각 286 , 216 , $188 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 수준이며, 처리된 부하량은 benzen, toluene, p-xylene 각각 151 , 121 , $89 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 로 $360 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 수준의 BTX 합계 부하량을 나타내었다.

본 연구에서 얻어진 처리 부하량이 어느 정도 수준의 분해능인지 확인하기 위하여 기존 연구결과를 살펴보았는데, membrane bioreactor 연구에서는 아직 BTX를 동시에 적용한 사례가 없기 때문에 biofilter 적용 사례를 조사해 보았다. 그 결과 Tahraoui et al. (1994)는 BTX 적

용으로 $64 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 의 결과를, Kamarthi and Willingham (1994)는 BTEX 적용으로 $44 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 의 결과를, Jorio et al. (1998)은 TX 적용으로 $88 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 의 분해능을 얻어내었다. 결국 본 연구에서 얻어낸 $360 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 의 분해능은 기존의 연구결과들 보다 월등히 우수한 결과임을 확인할 수 있었다. 이는 기상에서 액상으로 전달된 오염물질이 membrane 표면의 부착성장 미생물에 의해 분해되고, 2차적으로 액상의 부유성장 미생물에 의해 분해가 일어나게 되어 보다 큰 분해능을 얻을 수 있기 때문인 것으로 판단되었다.

Toluene의 분해 저해를 알아보기 위하여 단일오염물질 때의 분해능과 복합오염물질 때의 분해능곡선을 비교해 보았는데, toluene만을 적용했을 때의 분해능 곡선의 기울기가 BTX의 복합오염물질을 적용했을 때의 분해능 곡선보다 조금 더 가파른 것을 확인할 수 있었다. $200 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 의 toluene 부하량 적용 시 phase 1에서의 분해능 곡선에서는 $140 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 의 분해능을, phase 2의 분해능 곡선에서는 $120 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 의 분해능을 각각 얻어낼 수 있었다. 즉 약 $20 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 정도의 toluene 분해능 저해가 발생하였는데 더 높은 부하량 적용 시 이 차이는 증가할 것으로 예상되었다. Jorio et al.(1998)의 분해능 결과에서도 toluene만을 단독으로 적용하였을 때는 $150 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 의 분해능을 얻어내었지만, p-xylene과 혼합 적용 시에는 $80 \text{ g/m}^3/\text{hr}$ 의 낮은 분해능을 얻어내어 그 차이가 본 연구결과와 비교하여 매우 크다는 것을 확인하였다. 즉, 본 연구에서 적용한 HFMD의 경우 복합오염물질 적용 시에도 분해효율, 분해능 등의 반응기 운전 결과의 차이가 미비하여 안정적으로 장기간 적용하기에 기존 biofilter 공법보다 유리하다 할 수 있다.

본 연구에서 새롭게 적용한 HFMD는 복합오염물질 적용 시 새로운 오염물질에 대한 별도의 적용기간 불필요하고, 복합오염물질로 인한 악영향이 미비하며, 분해효율 및 분해능의 감소가 기존 biofilter 공법과 비교하여 낮은 수준이기 때문에 생물학적 처리공법의 실제 현장에의 적용성을 한 단계 발전시킬 수 있을 것으로 기대되었다.

4. 결 론

BTX의 복합오염물질 처리를 위한 diffuser 형태의 증공사막 결합형 생물반응기를 20일 이상 운전한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 우선 diffuser 형태의 증공사막 결합형 생물반응기를 적용하면 기존 생물여과공법(Biofiltration)에서는 수행하기

어려운 반응기 내부 미생물의 양적, 질적 제어 및 축적되는 대사 부산물의 주기적 배출 등이 가능하여 높은 부하량 적용 시에도 장기간 안정적인 처리효율을 얻어낼 수 있었다.

(2) 단일오염물질인 toluene만을 100g/m³/hr의 부하량으로 적용한 경우에는 약 75% 수준의 처리효율을 얻어낼 수 있었고, 복합오염물질인 benzene, toluene, p-xylene을 함께 부하량으로 100 g/m³/hr 적용한 경우에는 약간 감소한 70% 수준의 처리효율을 얻어낼 수 있었으며 별도의 적용기간은 관찰되지 않았다. 특히 toluene의 경우 단일오염물질 적용 시에 비해 복합오염물질 적용 시에도 그 처리효율의 차이가 크지 않음을 확인할 수 있었다.

(3) 역시 단일오염물질 적용의 경우와 복합오염물질 적용의 경우를 비교해 보기 위한 EC test 결과 toluene의 처리효율 분석과 마찬가지로 약간의 감소는 있었으나 큰 차이는 아니었으며, BTX 합계 분해능으로 360 g/m³/hr의 높은 분해능을 나타내었다. 이러한 높은 분해능은 기존 biofilter 공법에서 제시된 결과들 보다 월등히 우수한 결과라 할 수 있는데, 이는 기상에서 액상으로 전달된 오염물질이 membrane 표면의 부착성장 미생물에 의해 분해되고, 2차적으로 액상의 부유성장 미생물에 의해 분해가 일어나게 되어 보다 큰 분해능을 얻을 수 있기 때문인 것으로 판단되었다.

이상의 결과를 통하여 장기간의 안정된 분해효율과 높은 분해능, 복합오염물질 적용 시의 안정적 결과 등의 HFMD의 성능은 복합 VOCs 처리를 위한 생물반응기의 능력을 한 차원 발전시킨 것으로 평가되었다.

참 고 문 헌

- Chen, C. and Taylor, R.T., 1995, Thermophilic biodegradation of BTEX by two *Thermus* species, *Biotechnol. Bioeng.*, **48**, 614-624.
- Deeb, R.A. and Alvarez-Cohen, L., 1999, Temperature effects and substrate interactions during the aerobic biotransformation of BTEX mixtures by toluene-enriched consortia and *Rhodococcus rhodochrous*, *Biotechnol. Bioeng.*, **62**, 526-536.
- Deshusses, M.A. and Johnson, C.T., 2000, Development and Validation of a Simple Protocol To Rapidly Determine the Performance of Biofilters for VOC Treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 461-467.
- Di Lecce, C., Accarino, M., Bolognese, F., Galli, E., and Barbieri, P., 1997, Isolation and metabolic characterization of a *Pseudomonas stutzeri* mutant able to grow on the three isomers of xylene, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **63**, 3379-3281.
- Dolasa, A.R. and Ergas, S.J., 2000, Membrane Bioreactor for Cometabolism of Trichloroethene Air Emissions, *J. Environ. Eng. ASCE*, **126**, 969-973.
- Ergas, S.J. and McGrath, M.S., 1997, Membrane Bioreactor Control of Volatile Organic Compound Emissions, *J. Environ. Eng.*, **123**, 593-598.
- Ergas, S.J., Shumway, L., Fitch, M.W., and Neemann, J.J., 1999, Membrane Process for Biological Treatment of Contaminated Gas Streams, *Biotechnol. Bioeng.*, **63**, 431-441.
- Fitch, M.W., England, E., and Zhang, B., 2002, 1-Butanol Removal from a Contaminated Airstream under Continuous and Diurnal Loading Conditions, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **52**, 1288-1297.
- Harwood, C.S. and Gibson, J., 1997, Shedding light on anaerobic benzene ring degradation: a process unique to prokaryotes?, *Journal of Bacteriology*, **179**(2), 301-309.
- Jorio, H., Kiared, K., Brzezinski, R., Leroux, A., Viel, G., and Heitz, M., 1998, Treatment of air polluted with high concentration of toluene and xylene in a pilot-scale biofilter, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **73**, 183-196.
- Kamarthi, R. and Willingham, R.T., 1994, Bench-scale evaluation of air pollution control technology based on a biological treatment process, Proceedings of the 87th Annual Meeting of the Air and Waste Management Association, Cincinnati, OH. Paper N.94-RP115B.05, 6/19-24, p. 16.
- Kennes, C., Cox, H.H.J., Doddema, H.J., and Harder, W., 1996, Design and performance of biofilters for the removal of alkylbenzene vapors, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **73**, 183-196.
- Kennes, C. and Veiga, M.C., 2001, *Bioreactors for Waste Gas Treatment*, Kluwer Academic Publishers.
- Kim, D. and Kim, H., 2005, Degradation of toluene in a hydrophobic polyethylene hollow fiber membrane bioreactor with *Pseudomonas putida*, *Proc. Biochem.*, **40**, 2015-2020.
- Pressman, J.G., Georgiou, G., and Speitel Jr., G.E., 2000, A Hollow-Fiber Membrane Bioreactor for the Removal of Trichloroethylene from the Vapor Phase, *Biotechnol. Bioeng.*, **68**, 548-556.
- Reij, M.W. and Hartmans, S., 1996, Propene removal from synthetic waste gas using a hollow-fibre membrane bioreactor, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **45**, 730-736.
- Schindler, I. and Friedl, A., 1995, Degradation of toluene/heptane mixtures in a trickling-bed bioreactor, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **44**, 230-233.
- Smith, F.L., Sorial, G.A., Suidan, M.T., Breen, A.W., and Biswas, P., 1996, Development of two biomass control strategies for extended, stable operation of highly efficient biofilters with high toluene loadings, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1744-1751.

- Smith, M.A., 1990, The biodegradation of aromatic hydrocarbons in bacteria, *Biodegradation*, **1**, 191-206.
- Song, J. and Kinney, K.A., 2000, Effect of vapor-phase bioreactor operation on biomass accumulation, distribution, and activity, *Biotechnol. Bioeng.*, **68**, 508-516.
- Strauss, K.M., Riedel, K.J., and du Plessis, C.A., 2004, Mesophilic and thermophilic BTEX substrate interactions for a toluene-acclimatized biofilter, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **64**, 855-861.
- Sun, A.K. and Wood, T.K., 1997, Trichloroethylene mineralization in a fixed-film bioreactor using a pure culture expressing constitutively toluene ortho-monooxygenase, *Biotechnol. Bioeng.*, **55**, 674-685.
- Tahraoui, K., Samson, R., and Rho, D., 1994, Biodegradation of BTX from waste gases in a biofilter reactor, *Proceedings of the 87th Annual Meeting of the Air and Waste Management Association*, Cincinnati, OH. Paper N.94-TA260.07P, 6/19-24, p. 13.
- Van Groenestijn, J.W. and Hesselink, P.G.M., 1993, Biotechniques for air pollution control, *Biodegradation*, **4**, 283-301.
- Wright, W.F., Schroeder, E.D., Chang, D.P.Y., and Romstad, K., 1997, Performance of a pilot-scale compost biofilter treating gasoline vapor, *Journal of Environmental Engineering*, **123**(6), 547-555.