

# 휘발성유기화합물 처리를 위한 고도산화법과 고분자 담체 바이오필터 결합시스템의 적용

Applications of a Hybrid System Coupled with Ultraviolet  
and Biofiltration for the Treatment of VOCs

신승규\* · 송지현\*\*

Shin, Shoung Kyu · Song, Ji Hyeon

## Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) emitted from various industrial sources commonly consist of biodegradable chemicals and recalcitrant compounds. Therefore, it is not effective to employ a single method to treat such mixtures. In this study, a novel hybrid system coupled with a ultraviolet (UV) photolysis reactor and a biofilter in a series was developed and evaluated using toluene and TCE as model VOCs. When only TCE was applied to the UV reactor, greater than 99% of TCE was degraded and the concentration of soluble byproducts from photo-oxidation reaction increased significantly. However, the toluene and TCE mixture was not effectively degraded by the UV photo-oxidation standalone process. The hybrid system showed high toluene removal efficiencies, and TCE degradation at a low toluene/TCE ratio was improved by UV pretreatment. These findings indicated that the UV photo-oxidation were effective for TCE degradation when the concentration of toluene in the mixture was relatively low. A restively high toluene content in the mixture resulted in an inhibition of TCE degradation. Thus, chemical interactions in both photo-oxidation and biodegradation need to be carefully considered to enhance overall performance of the hybrid system.

**Keywords :** Volatile organic compound, Recalcitrant compound, Ultraviolet, Photo-oxidation, Biofilter

## 요 지

산업현장에서 발생하는 휘발성유기화합물은 생분해 가능한 화합물과 난분해성 물질이 혼합되어 있는 경우가 많으며, 저감 기술을 단독으로 적용해서는 효과적인 제어가 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 난분해성 물질이 혼합된 휘발성유기화합물을 처리하기 위하여, 자외선(UV) 광분해 장치와 미생물 고정화 복합고분자 담체가 적용된 바이오필터 기술을 결합한 통합시스템을 구성하고 반응 특성을 검토하였다. 대상 휘발성유기화합물로는 toluene과 TCE를 선정하였다. 자외선 광산화 단독실험 결과 TCE는 99% 이상의 제거효율을 나타내었으며 수용성 중간생성물 발생량도 크게 증가하였다. 그러나 toluene과 TCE를 혼합하여 유입시키면 자외선 광분해만으로는 유기화합물 제거율이 낮아졌다. 자외선 광산화와 바이오필터를 결합한 통합시스템 실험에서는 높은 toluene 제거효율을 얻을 수 있었으며, 전처리로 자외선을 조사한 후 toluene과 TCE의 처리효율도 함께 증가하는 것을 확인하였다. 이는 자외선에 의해 일부 산화된 toluene과 TCE가 미생물에 의해 보다 효과적으로 분해될 수 있음을 보여준다. 자외선 광산화 반응은 toluene이 상대적으로 적게 존재하는 상황에서 TCE 제거효율을 효과적으로 향상시킬 수 있었으며, 본 실험에서 확인한 TCE 최대 분해능은 18.2 g/m<sup>3</sup>/hr이었다. 그러나 toluene 유입농도가 높았던 조건에서는 toluene의 저해작용으로 인해 TCE 분해능 변화가 적었다. 다양한 운전조건에서 통합시스템의 반응효율과 운전 안정성을 향상시키기 위해서는 각 난분해성 물질 사이의 상호 저해작용에 대한 추가 연구가 필요하다.

**핵심용어 :** 휘발성유기화합물, 난분해성물질, 자외선, 광산화, 바이오필터

## 1. 서 론

각종 산업분야에서 배출되는 유기용제는 대기, 수질, 토양, 해양 등에 많은 문제를 야기 시키고 있다. 특히 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)로 분류되는 유기화합물질들은 여러 경로로 배출되어 인체에 직접적인 독

성을 나타내거나, 악취 민원을 유발하며, 광화학 반응에 의한 오존생성 등의 문제를 일으킨다. 이러한 환경문제들은 다양한 종류의 유기화합물들이 복합적으로 작용하기 때문에 효과적인 규제 관리를 위해서는 여러 형태의 처리기술들을 조합하여 적용시킬 필요가 있다.

실제 현장에 적용되고 있는 VOCs 처리기술들은, 물리학적

\*세종대학교 토목환경공학과 박사과정 (E-mail : ssklio9@naver.com)

\*\*정희원 · 교신저자 · 세종대학교 토목환경공학과 부교수 (E-mail : songjh@sejong.ac.kr)

처리방법(adsorption, absorption 등), 화학적 처리방법(chemical scrubbers, thermal oxidation, catalytic oxidation 등), 고도산화법(ozone, ultraviolet, plasma advanced oxidation 등), 생물학적 처리방법(biofilters, bioscrubbers, activated sludge 등)으로 구별된다. 물리화학적 VOCs 처리법은 안정적 운전이 가능하고 높은 처리효율을 얻을 수 있지만, 높은 운전비용 및 2차 오염물질의 발생과 같은 여러 단점들도 존재한다(Van Groenestijn and Hesselink, 1993; Deviny et al., 1999). 특히, 외부에서 주입되는 연료를 필요로 하는 직연소법은 고유가 시대를 맞이하여 운전비용이 과도하게 상승하고 있어 적용타당성이 낮다. 반면 고도산화법은 강력한 산화작용으로 오염물질을 분해하는 처리기술로서, 높은 안정성과 2차 오염물질 발생량이 적다는 장점이 있다. 따라서 최근에는 재래식 산화처리법의 한계를 극복하기 위한 대안으로 고도산화법이 VOCs 처리에 적용되고 있는 추세이다(Kennes and Veiga, 2001).

특히 자외선(UV) 산화공정은 난분해성 유기화합물을 수용성 또는 분해 가능한 물질로 전환시킬 수 있어서 전체 VOCs 처리공정의 전처리 또는 후처리 기술로 많이 이용된다(손현석 등, 2005; Daifullah and Mohamed, 2004; Mohseni and Zhao, 2006). 자외선에 의한 유기화합물 분해는 크게 광분해(photolysis) 반응과 광산화(photo-oxidation) 반응에 의해 일어난다. 직접적인 광분해 반응은 유기화합물이 단위 시간당 흡수한 광자(photon)의 양(즉, molar absorptivity)에 따르며, 저압 또는 중압 수은램프를 이용한 자외선 에너지 수준에서는 유기물의 직접 광분해 속도가 빠르지 않다. 광산화는 자외선 조사에 의해 형성된 광산화물에 의해 유기물질이 산화되는 반응으로, 200 nm이하의 자외선이 조사되었을 때 공기 중 산소 분자가 활성화 되어 오존을 생성하며 생성된 오존은 여러 단계의 반응을 거쳐 라디칼을 형성하고 유기화합물과 반응하여 산화물을 형성한다. 벤젠류의 유기화합물이 광산화되면 알데히드나 유기산 등의 중간생성물이 생성되는 것으로 알려져 있다(Koh et al., 2004).

생물학적 VOCs 제거 방법으로는 충전 담체를 이용하는 바이오필터법이 주를 이루고 있다. 바이오필터는 담체 표면에 형성된 생물막의 생분해 작용에 의하여 VOCs를 분해하며, 일반적인 물리화학적 방법과 비교하여 시설비 및 유지관리비의 부담이 적은 장점이 있다(Deviny et al., 1999). 또한 바이오필터는 운영시 에너지 소비율이 낮고 화학물질 및 연료소비가 적기 때문에, 최근에는 다양한 종류의 저농도 VOCs 처리법으로 적용되고 있는 추세이다(김중오, 이우범, 2003; Hwang et al., 2003). 그러나 대부분의 바이오필터 연구와 실용화 기술은 주로 단일 VOC를 이용하여 반응조 적용의 타당성, 효과적인 담체의 선정, 최적 미생물 선별 등에 집중된 한계를 가지고 있다.

산업현장에서 배출되는 VOC는 단독으로 배출되는 경우는 흔치 않으며, 각기 다른 성질의 화합물들이 뒤섞인 혼합 VOCs 형태로 배출된다. 혼합 VOCs에는 생분해성이 높은 물질과 난분해성 화합물이 다양한 비율로 섞여 있으며, 난분해 물질의 조성비와 물질 상호간에 영향을 따라 미생물 처리 과정에서 기질저해(substrate inhibition) 현상이 발생하여 전체 오염물질 제거율의 감소로 이어진다(Deshusses et al.,

1999; Oscar et al., 2004). 결과적으로 혼합 VOCs를 처리하는 경우에 바이오필터의 최적 운전조건이 각기 다르며, 또한 반응조에서 각 VOC의 분해속도가 상대적으로 다양하기 때문에 혼합 VOCs를 단일 바이오필터로 처리하기 어렵다. 예를 들어, 바이오필터법은 대표적인 방향족 VOC인 toluene 처리에는 뛰어난 효율을 나타내지만, trichloroethylene(TCE)와 같은 염소계 화합물은 미생물에 의한 분해속도가 낮아 생물학적 방법만으로는 제거하기 어렵다. 특히 toluene과 TCE가 동시에 바이오필터에 유입되는 경우, TCE에 의해 toluene 제거효율도 영향을 받게 되며 전체 처리효율이 낮아지는 문제가 발생한다.

결과적으로 혼합 VOCs의 전체 처리효율을 효과적으로 향상시키기 위해서는 물리화학적 방법과 미생물 기술을 결합한 하이브리드 시스템의 적용이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 toluene과 TCE 혼합 VOCs의 분해효율을 극대화시키기 위하여, 자외선(UV) 고도 산화방법과 고분자 담체 바이오필터법을 결합시킨 통합시스템을 구성하고 적용타당성을 검토하였다. 즉, 전처리 장치로 UV 고도산화법을 적용하여 난분해성 VOCs를 1차 처리하고, 고분자 미생물 담체로 충전한 바이오필터를 후처리로 적용하여 생분해성이 향상된 오염물질을 최종 처리하였다. 본 실험에서는 실험실 규모 하이브리드 시스템을 제작하고 toluene과 TCE (3:1비율과 1:4비율) 혼합 VOCs를 유입시키면서, UV 고도산화를 적용한 경우와 적용하지 않은 경우를 비교 실험하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 미생물의 배양

본 실험에 사용한 미생물은 toluene 분해 능력이 있는 *Pseudomonas putida*이었으며, 순수 미생물 배양은 3 L 크기 삼각 flask에 미생물 inoculum과 nutrient solution를 첨가하고 1000 ppm 농도의 toluene을 기상으로 공급하면서 일주일 간격으로 계대 배양하였다. 사용한 nutrient solution의 조성은 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.71 g/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.68 g/L, KNO<sub>3</sub> 3.03 g/L, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 g/L, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.15 mg/L, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.33 mg/L, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 2.5 mg/L, MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 1.8 mg/L, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.2 mg/L, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.4 mg/L, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.4 mg/L, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.2 g/L, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.2 mg/L, H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> 0.5 g/L 이었다.

### 2.2 미생물의 고정화 담체 제작

본 연구의 바이오필터에 충전한 담체는 천연고분자 물질인 alginate와 인공고분자 물질인 polyvinyl alcohol(PVA) 중합체에 미생물을 포괄 고정화하여 사용하였다. 기존 실험 결과에 의하면 alginate와 PVA를 혼합한 고분자 담체는 탁월한 화학적, 기계적 물성과 미생물 적용성이 우수하기 때문에 다양한 환경공학 분야에서 이용되고 있다(Jen et al., 1996; Chan and Lu, 2003; Chang et al., 2004). 본 실험에 미생물을 고정화 시킬 때에는 *Pseudomonas putida* 미생물 배양액에 PVA 20%(W/V), sodium alginate 1%(W/V)과 활성탄 1%(W/V)을 투입하여 완전히 혼합한 후, 포화붕산과 CaCl<sub>2</sub> 1%(W/V)로 구성된 응결용액에 점적하였다. 응결 용

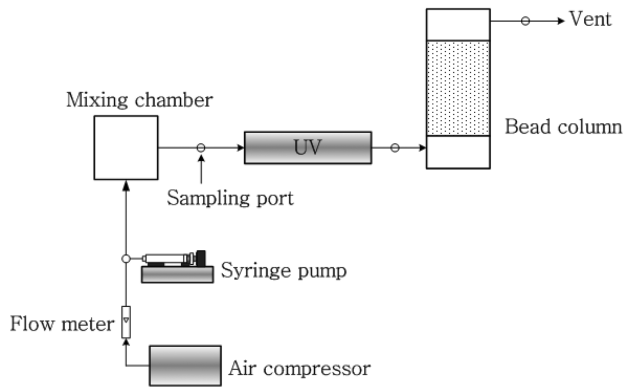


Fig. 1 Schematic diagram of the hybrid system consisting of a UV photo-oxidation reactor and a biofilter

액의 pH가 낮아 포괄 고정 과정에서 미생물들의 활성도가 감소될 수 있으므로  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 이용하여 응결용액의 pH를 6.0까지 조절해 주었다(송지현, 함은이 2006). 고분자담체에 포괄고정화한 미생물의 초기 농도는 2.52 g/L 이었다.

### 2.3 하이브리드 반응기 구성

본 실험에 사용한 반응기 장치는 VOCs로 오염된 공기 발생부, UV 고도산화 반응기, 미생물 포괄고정화 담체로 충전한 바이오필터로 구성되며, 전체 시스템 개략도는 Fig. 1 과 같다. 실내 온도에서 air compressor로 가압된 공기는 유량계를 통해 조절된 후 syringe pump(KD Scientific, USA)로 주입된 오염물질과 mixing chamber에서 혼합된다. VOCs로 오염된 공기는 먼저 stainless steel 재질로 제작된 원통형 UV 반응조(0.6 L 부피)를 통과한다. UV lamp는 25 mm 직경의 석영관에 싸여 반응기 내부 중심에 설치되어 있으며, 유입 공기가 UV 반응조 내부를 흐르며 자외선 광산화 반응이 일어나도록 하였다. 실험에 사용한 UV 램프 (GHP357T5L/4C, First Light Technologies, USA)는 길이 281 mm 직경 15 mm 크기로, 소비전력: 16W, 평균 UV출력  $56 \mu\text{W}/\text{cm}^2 @ 1 \text{ m}$ , UVC 5.7W로 185/254 nm 파장의 자외선을 방출한다.

바이오필터는 1.3 L 크기의 아크릴 컬럼으로 제작하였으며, 복합고분자 담체를 1.0 L 충전시키고 오염기체를 하부에서 상향류 방향으로 공급하면서 운전하였다. 복합고분자 담체의 건조와 필수 영양류류 고갈을 방지하기 위해 1일 1회씩 바이오필터 상부에서 nutrient solution을 200 mL 공급해 주었다.

### 2.4 반응기 운전

전체 실험은 크게 세단계로 나누어 수행되었다. 첫 번째 단계(Task I)에는 다양한 농도 조건으로 기체상 toluene과 TCE를 UV 반응기에 통과시키면서 자외선 단독 광산화의 분해 효율과 수용성 부산물의 생성량을 측정하였다. 기체 체류시간 36초(공기유량 1 L/min) 조건에서 각 VOC 농도를 0~60 ppm 수준으로 변화시키면서 기체상 농도 변화를 측정하였다. 광산화 반응에 의해 생성된 부산물 양은 배출가스를 증류수가 채워진 impinger에 통과시킨 후 증류수의 total organic carbon(TOC) 농도로 측정하였다.

두 번째 단계(Task II)에서는 UV 고도산화법과 포괄고정화 담체 바이오필터를 결합한 통합시스템을 구성하고, Toluene과 TCE 농도를 변화시키면서 25일간 장기운전 실험을 수행하였으며, 유입가스 유량은 1 L/min으로 고정하였다. 반응기 운전을 시작한 직후에는 포괄고정화 담체 바이오필터의 미생물 활성도를 향상시키기 위해 자외선을 조사하지 않은 상태에서 12일 동안 toluene만 유입시켰다(toluene loading rate  $30 \text{ g}/\text{m}^3/\text{h}$ ). 12일부터는 toluene과 TCE를 3:1 비율로 전체 chemical loading rate가  $40 \text{ g}/\text{m}^3/\text{h}$ 가 되도록 하여 운전하였으며, 자외선을 조사하지 않은 경우와 자외선을 조사한 경우로 나누어 실험을 수행하였다.

세 번째 단계(Task III)는 Task II와 거의 유사한 방법으로 통합시스템을 운전하였다. 초기 12일 동안은 자외선을 조사하지 않은 상태에서 toluene만 유입시켜, 포괄고정화 담체의 미생물 활성도를 향상시켰다. 운전시작 후 12일부터는 toluene과 TCE 혼합 VOCs를 유입시켰으며, Task II와 다르게 toluene과 TCE 비율이 1:4가 되도록 하였다.

### 2.5 분석방법

VOCs 제거효율을 확인하기 위해 통합시스템 세 곳에 설치된 sampling port(오염가스 유입부, UV 반응기 후단, 바이오필터 유출부)에서 0.5 mL gas-tight syringe (Hamilton 1750, USA)를 이용하여 기체시료를 채취하였다. 채취한 기체 시료는 곧바로 FID가 장착된 GC(Agilent 6890N, USA)에 주입하여 측정하였다. GC/FID의 운반기체로는 헬륨을 사용하였고, GC column은 HP-5 capillary column( $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm}$ )을 사용하였다. UV 반응기와 바이오필터에서 발생한  $\text{CO}_2$ 의 농도는 NDIR 방식의  $\text{CO}_2$  gas analyzer(LI-820, LI-COR, USA)를 이용하여 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 UV 단독 광산화에 의한 VOCs 분해 (Task I)

기체상 toluene과 TCE를 다양한 농도 조건으로 UV 반응기에 유입시키면서 자외선 단독 광산화(photo-oxidation)에 의한 각 VOC의 분해 효율과 수용성 부산물의 생성량을 측정하였다. 또한 자외선을 조사하지 않은 상태에서 VOCs의 흡착 및 흡수에 의한 변화를 측정하여 광산화 반응 결과와 비교하였다. 다음 표는 자외선 광산화 실험 결과를 요약 정리한 것이다.

Toluene을 단독으로 자외선 반응기에 유입시키면서 광산화 반응을 유도한 경우 매우 낮은 수준의 분해효율을 나타내었다. 그러나 증류수가 채워진 impinger에 배출가스를 통과시킨 후 수용액의 총유기탄소(TOC)를 측정된 결과, 자외선을 조사한 경우 용해물질 농도가 약간 증가한 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 자외선 조사에 의해 약간 양의 toluene이 부분 산화될 수 있으나, 본 연구에서 사용한 자외선 에너지 양으로는 방향족 화합물인 toluene을 완전히 광산화 시키지 못하는 것으로 나타났다.

TCE를 단독으로 자외선 반응기에 유입시킨 경우 99.6%의 분해효율을 나타내었으며, 배출가스에 포함된 수용성 유기탄소 농도도 가장 높았다. 즉 TCE 자체는 자외선 광산화 반

Table 1. Removal efficiencies of toluene and trichloroethylene (TCE) and soluble product formation by ultraviolet photo-oxidation

Experiment	toluene		TCE		Soluble organic carbon (mg/L)
	Inlet Conc. (ppm)	Removal Eff. (%)	Inlet Conc. (ppm)	Removal Eff. (%)	
Toluene only	185.2	2.0	0	-	3.9
Mixture 1	55.3	2.3	35.0	13.3	2.8
Mixture 2	41.2	6.3	46.6	5.0	8.0
Mixture 3	9.0	28.6	62.9	7.1	24.2
TCE only	0	-	65.2	99.6	45.8

응에 의해 쉽게 분해되며, 본 실험에서는 TCE가 산화 최종 산물인 CO<sub>2</sub>로 완전 전환되기 보다는 다른 수용성 유기물질로 부분 산화되었다는 것을 확인하였다.

Toluene과 TCE를 혼합한 경우에는, 혼합가스의 TCE 농도가 증가하여도 전체 VOCs 분해효율 변화는 매우 미미하여, toluene이 TCE의 광산화 반응까지도 저해할 수 있음을 확인하였다. 본 실험연구에서 발견한 흥미로운 내용은 TCE만 공급한 경우와 약간량의 toluene이 함유된 경우(Mixture 3, Table 1)의 실험 결과가 큰 차이를 보인다는 점이다. 즉, TCE만을 유입시켰을 때 TCE 65 ppm 수준에서 대부분의 TCE가 광산화되었으나, 여기에 toluene이 약 9 ppm 정도 포함된 경우에는 TCE 분해율이 크게 낮아졌다. 그러나 배출 가스에 포함된 가스상 물질들의 용해도는 TCE 농도에 따라 증가하는 추세를 나타내었다. 따라서 TCE 분율이 증가하면 VOCs의 부분 산화율이 증가하여 수용성 부산물 생성량도 증가하였다. 결과적으로 본 연구에서 제안한 UV 광산화 미생물 통합 시스템을 적용하기 위해서는 유입가스의 조성도 면밀히 검토되어야 함을 알 수 있었다.

### 3.2 통합시스템의 VOCs 처리효율 (Task II)

자외선 광산화 반응기와 포괄고정화 담체로 충전한 바이오 필터를 직렬로 연결한 통합시스템을 구성하고, 각 요소 기술의 역할과 통합시스템에 의한 VOCs 분해 반응을 실험적으로 고찰하였다(Fig. 2). 본 실험 시작 후 초기 12일간은 자외선을 조사하지 않은 상태로 toluene 만을 유입시키면서 고정화 담체의 미생물 활성도 변화를 조사하였다. 순수 미생물 (*Pseudomonas putida*) 배양액으로 제조한 포괄고정화 담체는 제작과정에서 부유 미생물이 여러 화학물질에 노출된 상태에서 고분자 구조체에 포괄 고정화되므로, 담체 제조 후 미생물의 활성도가 떨어지는 문제점이 발생할 수 있다. 본 연구에서도 유입 toluene 농도 150 ppm 수준에서 >99.5%의 처리효율을 얻기까지 7일의 기간이 소요되었다. 초기 적응기간이 지난 후에는 99.5% 이상의 안정적인 toluene 제거 효율을 나타내었으며, CO<sub>2</sub> 생성량도 약 1150 ppm 수준을 유지하였다. CO<sub>2</sub> 생성량은 생물학적 toluene 분해 시 발생할 수 있는 이론적 최대 CO<sub>2</sub> 농도의(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>+9O<sub>2</sub> → 7CO<sub>2</sub>+4H<sub>2</sub>O) 85% 수준으로, 물질수지 측면에서 유입된 toluene이 거의 대부분 CO<sub>2</sub>로 전환되었음을 의미한다.

포괄 고정화된 미생물 담체가 toluene에 충분히 적응하였다고 판단된 후에 자외선을 조사하지 않은 상태에서 유입 공기에 toluene과 TCE를 혼합하여(toluene과 TCE 농도 120과 40 ppm) 공급하였다(Phase 2, Fig. 2). Fig. 2에 제시된 것과 같이 TCE 제거율은 15% 수준을 나타내어 미생

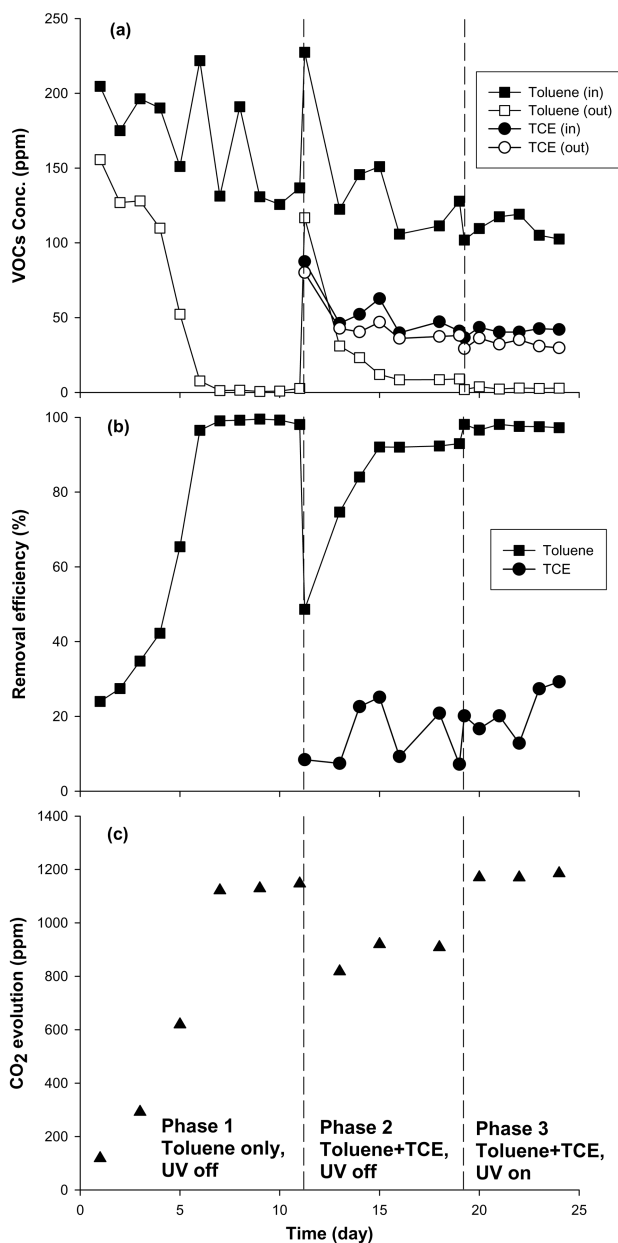


Fig. 2 (a) Concentrations of toluene and TCE, (b) removal efficiencies, and (c) CO<sub>2</sub> evolution of the hybrid system during Task II

물에 의한 제거가 거의 일어나지 않았다. 또한 혼합 VOCs가 유입되면서 toluene 제거효율도 급격히 감소되었다가 서서히 증가하는 추세를 나타내었으며, 처리효율이 안정화된 후에도 최대 93% 수준을 나타내었다. 이 기간 동안 CO<sub>2</sub>도 900 ppm 발생하여 toluene만 유입된 전단계(phase I, Fig. 2)에 비해 약 20% 감소하였다. 따라서 TCE 유입에 따라 포괄고정화된 활성미생물의 toluene 분해 반응도 저해를 받

아, 전체 VOC 처리효율이 낮아지고 CO<sub>2</sub>로 완전 전환되는 양도 감소하였다.

실험 시작 후 18일이 경과한 후에 자외선 반응기 운전을 시작하여 통합시스템의 혼합 VOCs 제거효율을 확인하였다. 자외선 조사를 시작하면서 TCE 제거효율이 25% 수준으로 증가하였으며, toluene 제거 효율도 98%로 상승하였다. 비록 자외선 반응에 의해 전체 제거효율은 크게 증가하지는 않았으나 TCE 유입에 의해 저해를 받았던 toluene 분해가 초기 운전단계(phase I, Fig. 2) 수준으로 회복되었다. 특히 자외선 조사와 미생물 반응의 통합시스템에서 평균 1180 ppm의 CO<sub>2</sub>가 발생하여, toluene 저해가 없었던 초기 적응단계의 CO<sub>2</sub> 발생량과 유사한 수준을 회복하였다. 결과적으로 본 연구에서 적용한 자외선 에너지 수준에서는 광산화 반응만으로는 전체 VOCs 제거효율을 크게 증가시키지는 못하였으나, 난분해성 물질에 의한 미생물 저해를 최소화 할 수 있어 전체 시스템의 안정성을 유지하는데 크게 기여할 수 있음을 확인하였다.

### 3.3 통합시스템의 VOCs 처리효율 (Task III)

Task III에서는 Task II와 동일한 운전조건에서 유입 toluene과 TCE 농도를 변화시켜 통합시스템의 특성을 비교 평가하였다(Fig. 3). 본 실험에서는 새로 제조한 포괄고정화 고분자 담체를 바이오필터에 충전한 후, 초기 12일 동안 Task II 운전과정과 동일하게 toluene만 유입시키면서 미생물 담체를 시스템에 적응시켰다. 이 기간(phase I, Fig. 3)에서의 toluene 제거효율과 CO<sub>2</sub> 발생량은 Task II의 phase 1과 거의 같았다.

실험시작 후 12일째부터 toluene과 TCE를 평균 40 ppm 과 170 ppm 농도로 유입시키면서 포괄고정화 담체 바이오필터의 VOCs 분해 효율을 확인하였다. 바이오필터의 TCE 분해 효율은 50% 수준으로 상승하여 상대적으로 높은 제거 효율을 나타내었으나, toluene 분해효율은 약 80%로 낮아져 높은 TCE 농도에 의해 미생물의 toluene 분해 작용이 상당한 저해를 받고 있다고 판단되었다. 또한 CO<sub>2</sub> 발생량도 평균 340 ppm으로 크게 낮아져 미생물의 생분해가 전체적으로 저해되고 있음을 확인하였다.

실험 19일째에 동일한 혼합 VOCs 유입농도 조건에서 자외선 조사를 시작하여 통합시스템의 운전특성을 실험하였다. 자외선 조사 후 TCE 분해율은 50~70% 수준으로 증가하였으나, toluene 제거효율은 예상과 다르게 10~20% 감소하였으며 불안정한 양상을 띠었다. 바이오필터 유출수의 pH를 조사한 결과 자외선 조사 전에는 6.9 중성에서 자외선 조사 후에는 5.9의 약산성 상태로 변화하였다. 즉 자외선 조사에 의해 TCE 분해율이 증가하면 Cl<sup>-</sup>이온 농도가 증가하게 되어 바이오필터의 pH가 낮아지고, 이에 따라 미생물의 생분해 반응이 영향을 받은 결과가 관측되었다. 즉, 혼합 VOCs의 염소계 화합물 농도가 높은 경우에는 UV 광산화에 의해 산성 중간 산화물이 생성량이 증가하고, 산성 조건은 후단 바이오필터의 성능에 악영향을 미칠 수 있다. 따라서 자외선 광산화 반응에 의해 난분해성 물질인 TCE와 toluene을 효과적으로 분해하고 통합시스템의 운전 안정성을 확보하기 위해서는 pH 등의 제반 조건을 주의 깊게 조절 제어할 필요가 있다.

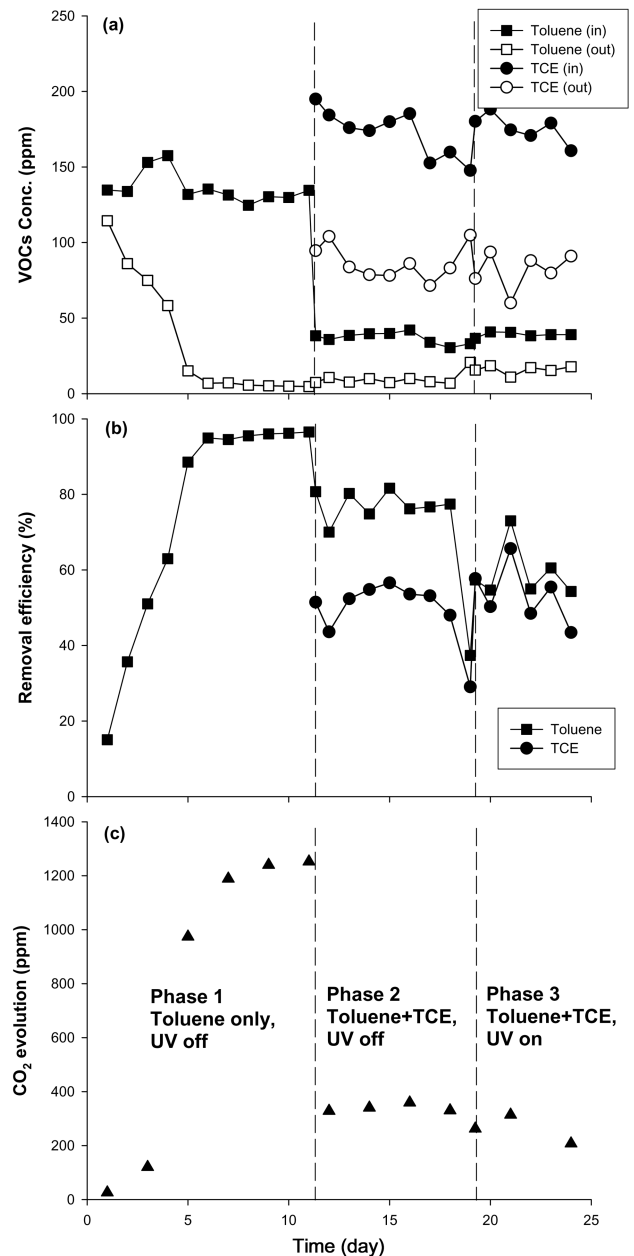


Fig. 3 (a) Concentrations of toluene and TCE, (b) removal efficiencies, and (c) CO<sub>2</sub> evolution of the hybrid system during Task III

### 3.4 최대 분해능(Maximum elimination capacity test)

위에서 제시한 Task II와 III 조건에서 통합시스템의 분해능(elimination capacity, EC)을 측정하였다. 통합시스템의 VOCs 분해능은 각 운전 조건에서 유입 VOCs 농도를 약 2시간 간격으로 증가(transient loading)시키면서 시스템의 오염물질 제거효율을 측정하는 방식으로 확인하였다. 유입 VOCs 농도를 변화시킨 경우 측정된 분해능은 다음 식으로 계산된다.

$$EC = \frac{Q(C_{inlet} - C_{outlet})}{V} \quad (1)$$

여기서 EC: 분해능(g/m<sup>3</sup>/hr), Q: 공기유량(m<sup>3</sup>/hr), C: VOCs 농도(g/m<sup>3</sup>), V: 시스템 부피(m<sup>3</sup>).

자외선 광산화와 고정화 담체 바이오필터 통합시스템의 각 운전조건에서 toluene의 분해능 곡선은 다음 Fig 4와 같다. Toluene을 단독으로 유입시킨 초기 적응기간에 측정된 분해능 결과에 의하면 최대 분해능은 약 57 g/m<sup>3</sup>/hr이었으며 계

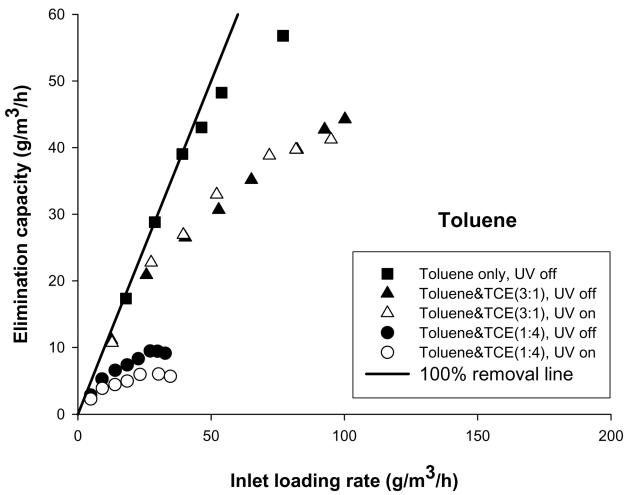


Fig. 4 Elimination capacity curves of the hybrid system for toluene

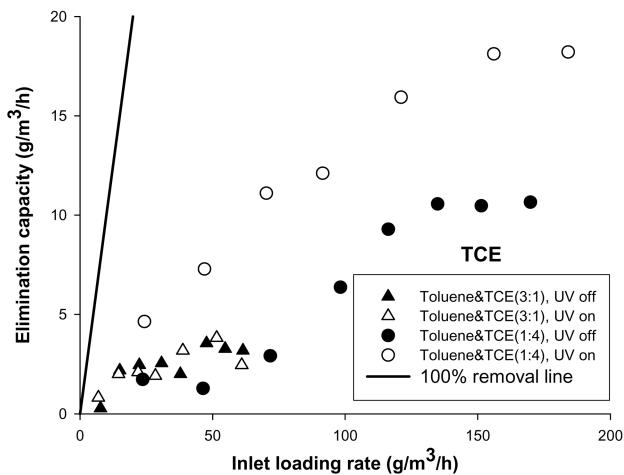


Fig. 5 Elimination capacity curves of the hybrid system for toluene

속 증가하는 양상을 나타내었다. 본 연구에서 측정된 최대분해능은 문헌에 제시된 일반적인 담체로 충전한 바이오필터에 비해 높은 수준이다(김종오, 이우범 2003; 손현석 등, 2005). 그러나 혼합 VOCs가 유입되는 조건(Task II)에서는 최대분해능이 감소하여 약 44 g/m<sup>3</sup>/hr를 나타내었으며, 자외선 부분 광산화의 영향은 적었다. Toluene에 비해 TCE 유입농도가 높아진 Task III의 경우에는 TCE의 저해 작용에 의해 toluene 최대분해능이 10 g/m<sup>3</sup>/hr 수준으로 매우 낮아졌으며, UV가 조사되는 경우 바이오필터의 pH 산성화 효과로 최대분해능이 오히려 감소하였다.

반면 Fig. 5에 제시한 TCE 최대 분해능은 Task III에서 자외선 부분광산화 반응에 의해 크게 증대되었으며, 최대분해능 18.2 g/m<sup>3</sup>/hr를 나타내었다. 따라서 자외선 광산화 반응은 toluene이 상대적으로 적게 존재하는 상황에서 TCE 제거효율을 효과적으로 향상시킬 수 있었다. 그러나 toluene 유입농도가 높았던 Task II에서는 TCE 분해능 변화가 적었다. 결과적으로 UV 고도 산화를 사용한 경우에는 TCE의 최대 분해능도 증가되었다.

#### 4. 결 론

본 연구는 산업현장에서 발생하는 다양한 휘발성유기화합

물을 보다 효과적으로 저감하기 위하여, 난분해성 VOCs를 전처리하는 자외선(UV) 고도산화(advanced oxidation) 기술과 차세대 담체가 적용된 바이오필터 기술을 통합적으로 결합한 복합형 신기술을 개발 검토하기 위하여 수행되었다. 주요 연구목표 및 실험내용으로는, (1) 자외선 고도산화 공정을 적용하여 난분해성 VOCs를 생분해 가능한 물질로 전환할 수 있는 시스템을 구성하며, 광산화(photo-oxidation) 과정의 효율을 확인하였다. (2) 기존 바이오필터에 쓰이고 있는 담체들의 문제점을 개선 보완하기 위해 새롭게 제시되고 있는 복합 고분자물질 담체를 개발 적용하였다. (3) 최종적으로 개발된 자외선 고도산화 공정과 차세대 고분자 담체를 결합한 복합 시스템을 구성하고 toluene과 TCE를 대상 VOCs로 선정하여 복합시스템의 운전효율과 적절한 운전 방법 등을 확인하였다. 이상의 연구 목표와 실험을 통해 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1. 자외선 단독 광산화 실험 결과, 본 연구에서 적용한 에너지 수준에서는 toluene이 거의 분해되지 않았다. 반면 TCE의 경우에는 자외선 광산화에 의해 99% 이상의 제거효율을 나타내었으며 수용성 중간생성물 발생량도 크게 증가하였다. 자외선 단독 광산화 실험에서 toluene과 TCE를 혼합하여 유입시킨 결과, TCE 비율이 낮은 경우 toluene의 영향을 받아 낮은 제거율을 나타내었으며 TCE 비율이 높아질수록 제거율이 상승하였다.
2. 미생물 고정화 복합고분자 담체로 충전한 바이오필터 실험에서 높은 toluene 제거효율을 얻을 수 있었다. UV 전처리를 사용한 후 통합시스템은 toluene과 TCE 유입 비율에 따라 다른 결과를 나타내었는데, TCE 상대 비율이 높은 경우 통합시스템의 VOC 처리효율이 증가하는 것을 확인하였다. 이는 UV 광산화에 의해 toluene과 TCE 일부가 수용성 중간생성물로 전환된 후, 바이오필터에서 미생물에 의해 보다 효과적으로 분해될 수 있음을 보여준다.
3. 자외선 광산화 반응은 toluene이 상대적으로 적게 존재하는 상황에서 TCE 제거효율을 효과적으로 향상시킬 수 있었으며, 본 실험에서 확인한 TCE 최대 분해능은 18.2 g/hr이었다. 그러나 toluene 유입농도가 높았던 조건에서는 toluene의 저해작용으로 인해 TCE 분해능 변화가 적었다.
4. 다양한 운전조건에서 통합시스템의 반응효율과 운전 안정성을 향상시키기 위해서는 각 난분해성 물질 사이의 상호저해작용이나 기타 운전변수(예, pH 변화)에 대한 추가 연구가 필요하며, 단일 반응기 운전과 비교한 통합시스템의 경제성 분석과 체류시간 조건에 대한 검토가 요구된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2005년 정부의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2005-041-D00431).

#### 참고문헌

- 김종오, 이우범(2003) 바이오필터에 의한 벤젠과 에틸렌 처리실험에 대한 고찰. 한국대기환경학회지, 한국대기환경학회, 제19권, pp. 325-331.
- 손현석, 최석봉, Eakalak Khan, 조경덕(2005) 광반응을 이용한

- Triclosan 분해에서의 UV 관세기와 파장의 효과. **대한환경공학회지**, 대한환경공학회, 제27권, pp. 1006-1015.
- 송지현, 함은이(2006) 미생물 고정화 복합고분자 담체를 이용한 가스 상 암모니아 제거. **한국폐기물학회지**, 한국폐기물학회, 제23권, pp. 337-343.
- Chan, W-C. and Lu, M-C. (2003) A new types synthetic filter material for biofilter: poly(Vinyl alcohol)/peat composite bead. *J. Appl. Sci.*, Vol. 88, pp. 3248-3255.
- Chang, C-T., Chen, B-Y., Shiu, I-S., and Jeng, F-T. (2004) Biofiltration of trimethylamine-containing waste gas by entrapment mixed microbial cells. *Chemosphere*, Vol. 55, pp. 751-756.
- Daifullah, A.H. and Mohamed, M.M. (2004) Degradation of benzene, toluene ethylbenzene and p-xylene (BTEX) in aqueous solutions using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. *J. Chemical Technol. Biotechnol.*, Vol. 79, pp. 486-474.
- Deshusses, M., Johnson, C.T., and Leson G. (1999) Biofiltration of high loads of ethyl acetate in the presence of toluene. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, Vol. 49, pp. 973-979.
- Deviny, J.S., Deshusses, M.A., and Webster, T.S. (1999) Biofiltration for air pollution control. Lewis publishers.
- Hwang, S-C., Lee, C-M., Lee, H-C., and Pua, H.F. (2003) Biofiltration of waste gases containing both ethyl acetate and toluene using different combinations of bacterial cultures. *J. Biotechnol.*, Vol. 105, pp. 83-94.
- Jen, A.C., Conley M., and Mikos, A.G. (1996) Review: Hydrogels for cell immobilization. *Biotechnol. Bioeng.*, Vol. 50, pp. 357-364.
- Kennes, C. and Veiga, M.C. (2001) Bioreactors for waste gas treatment, Kluwer Academic Publishers.
- Koh, L-H., Kuhn, D., Mohseni, M., and Allen, D.G. (2004) Utilizing ultraviolet photooxidation as a pre-treatment of volatile organic compounds upstream of a biological gas cleaning operation. *J. Chemical Technol. Biotechnol.*, Vol. 79, pp. 619-625.
- Mohseni, M. and Zhao, J.L. (2006) Coupling ultraviolet photolysis and biofiltration for enhanced degradation of aromatic air pollutants. *J. Chemical Technol. Biotechnol.*, Vol. 81, pp. 146-151.
- Oscar, J.P., Maria, C.V., and Kennes, C. (2004) Biofiltration of waste gases containing a mixture of formaldehyde and methanol. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, Vol. 65, pp. 235-242.
- Van Groenestijin, J.W. and Hesselink, P.G.M. (1993) Biotechniques for air pollution control. *Biodegradation*, Vol. 4, pp. 283-301.

(접수일: 2008.6.13/심사일: 2008.6.30/심사완료일: 2008.6.30)