



## 중공사막을 적용한 2단 멤브레인 하이브리드 반응기에 의한 톨루엔 제거

### Removal of toluene using the 2-stage hollow fiber membrane-hybrid reactor

김진성 · 구소희 · 김태형 · 이명주 · 황선진\*

Jin-Sung Kim · So-hee Gu · Tae-Hyeong Kim · Myoung-Joo Lee · Sun-Jin Hwang\*

경희대학교 건설환경공학부 및 환경연구센터

(접수 2010년 3월24일 접수 ; 수정 2010년 5월28일 ; 채택 2010년 6월4일)

#### Abstract

In this study, the toluene gas in VOCs was removed using bioreactor which applied with hollow fiber membrane and *Pseudomonas sp.* TDB-4. The EBRT of each reactor are controlled 60 sec(R-1) and 30 sec(R-2) and inlet toluene concentration of both R-1 and R-2 is controlled from 25ppm to 500 ppm. Up to 500 ppm of toluene concentration, the toluene removal efficiency of R-1 and R-2 are 92% and 81%, and theirs removal capacities are about 100 g/m<sup>3</sup>/hr and 180 g/m<sup>3</sup>/hr, respectively. In addition, according to this study, toluene removal efficiencies at the hollow fiber are approximately 70%(60 sec) and 45%(30sec).

**Key words** : Hybrid reactor, Toluene, Hollow fiber membrane, *Pseudomonas sp.* TDB-4, EBRT

**주제어** : 하이브리드 반응기, 톨루엔, 중공사막, *Pseudomonas sp.* TDB-4, 공탐체류시간

#### 1. 서론

산업발달 이후 경제수준과 생활수준이 향상됨에 따라 거주 주변환경에 대한 관심이 증가하기 시작하여 악취에 대한 민원발생 건수가 매년 증가하고 있다. 현재 대기오염물질을 처리하는 방법은 크게 물리·화학적 방법과 생물학적 방법으로 구분할 수 있으며, 물리·화학적 방법에 의한 대기오염물질 처리기술에는 활성탄 흡착, 소각, 촉매소각, 응축 등이 있다. 그 중 흡착방법은 냉각, 탈착, 활성탄 재생 등의 후처리 시설이 필요하며, 소각, 응축 방법은 배출가스 중 농도가 높을 경우에만 적용이 가능하고, 다이옥신과 같은 2차 오염물질이 발생하는 문제점이 있다(Won et al., 2002 ; Wu and Won, 2003).

그에 반해 미생물을 이용한 생물학적 처리기술은 대기오

염물질 제거에 따른 부산물 발생이 적으며, 유지관리 측면에서도 매우 경제적이다(Devanny et al., 1999 ; Swanson and Loehr, 1997). 특히, 석유화학물질 제조 및 저장장소, 하폐수 처리장 등 다양한 산업현장에서 배출되는 악취 및 VOCs는 고농도 보다는 저농도로 발생하므로 물리·화학적 방법 보다는 생물학적인 방법이 더욱 적합하다(Swanson and Loehr, 1997).

생물학적 방법에 의한 대기오염물질제거는 대부분 biofilter를 이용한 것이며, biotrickling, bioscrubber, membrane biofilter 등 그 형태 및 종류가 다양하다. Biofilter에서의 대기오염물질 제거 메커니즘은 반응조 내부에 담체와 미생물을 충전시키고, 악취 및 VOCs를 미생물과 접촉시켜 제거하는 것이다(Kennes and Thalasso, 1998 ; Van et al., 1993). 현재까지 적용된 담체는 대부분 wood

\* Corresponding author Tel:+82-31-201-2497, Fax:+82-31-203-4589, E-mail: sjhwang@khu.ac.kr(Hwang, S.)

chip, compost 등의 유기성 복합물질로서 장기간 운전시 미생물에 의한 담체의 분해 및 압착현상이 발생한다. 뿐만 아니라 biofilter 내 미생물이 과다증식하게 되면, 담체의 변형 및 압력강하가 발생하게 되고, 이로 인해 단회로 현상(short circuit) 등이 발생하여 biofilter의 처리효율이 급감하는 단점을 가지고 있다(하 등, 2000 ; Kinney and Loehr, 1999).

그러나 중공사막을 악취제거를 위한 반응기의 담체로 적용할 경우, 장기간 운전시 압착에 의한 형태변형이 발생하지 않아 안정적인 운전이 가능할 뿐만 아니라 비표면적이 넓어 biofilm 형성에 유리하고, 물질전달력이 우수하여 고효율의 악취 및 VOCs 제거가 가능하다(Juang et al., 2005 ;

Sarina et al., 1999). 그러나 멤브레인 biofilter의 단점은 다른 biofilter에 비해 처리용량이 적으며, 처리효율이 멤브레인의 내부용량과 비표면적에 의해 많은 영향을 받는다는 것이다(Kim et al., 2005 ; Madan et al., 1996).

따라서, 본 연구에서는 멤브레인 biofilter의 처리용량을 높이기 위해 유동상 생물반응조에 중공사막을 침지시킨 형태의 hybrid 반응기를 적용하고자 한다. 또한, 연속운전을 통해 멤브레인 hybrid 반응기의 안정성을 평가하고, 톨루엔 주입농도 변화에 따른 톨루엔 제거효율 평가 및 멤브레인(1단)과 유동상 생물반응조(2단)에서의 톨루엔 제거특성을 파악하고자 한다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 중공사막의 특징

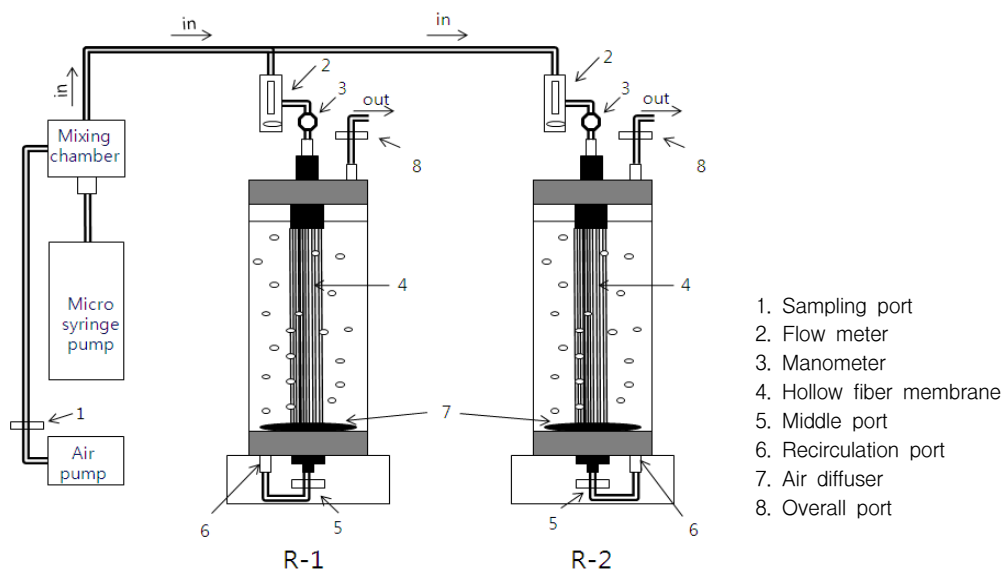
본 연구에 사용된 중공사막은 P사의 PES(poly-ethylene-sulfur) 재질의 MF 중공사막을 이용하였으며, 기본사양은 **Table 1**. 과 같다.

### 2.2. 실험장치 및 운전조건

본 연구에서 사용한 멤브레인 hybrid 반응기의 개략도는 **Fig. 1**과 같으며, 반응조 구성은 1단의 멤브레인과 2단의 유동상으로 구분되어진다. 반응조에 유입된 톨루엔 가스는 1단의 중공사막(4)을 통과하면서 1차적으로 제거되고, 재순환 포트(6)를 통해서 2단의 유동상 반응조로 재유입된다.

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

Items	Values
Outer diameter [mm]	1.2
Inner diameter [mm]	0.8
Membrane length [mm]	500
Total membrane surface [m <sup>2</sup> ]	0.57
Total membrane inner volume [mL]	75
Available maximum temperature (°C)	about 50
Available pH range	3~11
Number of fibers (ea)	about 300



**Fig. 1.** Schematic diagram of 2-Stage hollow fiber membrane-hybrid reactor.

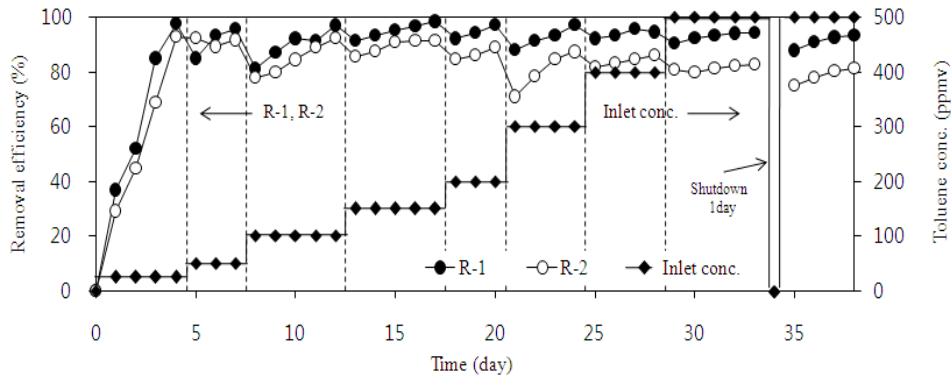


Fig. 2. Removal efficiencies of toluene according to the inlet toluene concentration. EBRT of R-1 : 60 sec, EBRT of R-2 : 30 sec.

재유입된 톨루엔 가스는 부유하거나 중공사막 표면에 부착된 미생물에 의해 2차적으로 제거된 후 배출구(8)를 통해 배출된다. Working volume은 3 L 이며, EBRT가 각각 60 sec (R-1)와 30 sec (R-2)인 2개의 멤브레인 hybrid 반응기를 운전하였다. 이때, R-1과 R-2의 가스유입 유량은 각각 3 L/min, 6 L/min 이었다. 톨루엔의 농도와 유량은 micro syringe pump와 유량계를 이용하여 조절하였으며, 유입농도는 25 ppm~500 ppm 까지 증가시켰다. 또한, 2단 멤브레인 hybrid 반응기의 안정성을 평가하기 위해 실제 현장에서 시스템이 갑작스럽게 정지하는 경우를 가정하여 연속운전 34일 경과시점에서 1일간의 shut-down을 주었다. Shut-down을 1일간 준 이유는 시스템의 문제가 발생할지라도 1일 이내에 재가동되는 것이 가능할 것이라 판단되었기 때문이다.

유동상(2단)에는 순수 배양한 톨루엔 분해균주인 *Pseudomonas sp.* TDB-4를 0.1 OD (300 mg/L)로 맞추어 영양염류와 함께 주입하였다. 주입된 영양염류의 조성은 증류수 1 L 당  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 4,900 mg;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 2,000 mg;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 2,000 mg;  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  340 mg,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  1.7 mg,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  2.4 mg,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.3 mg,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2.4 mg,  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  2.4 mg,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.2 mg,  $\text{NaMoO}_4$  0.25 mg, Yeast extract 1 mg 이었다.

### 2.3. 분석방법

톨루엔 농도는 FID가 장착된 GC(ACME 6000M, Younglin Instrument Ltd. Korea)를 이용하여 측정하였고, 미생물 OD(Optical Density) 측정은 UV(X-ma2000, Human corp. Korea)를 이용하여 600nm에서 분석하였다. 또한, 멤브레인의 차압은 장착된 압력계를 이용해서 측정하였으며, 중공사막 외부에 형성된 biofilm 관찰은 FE-SEM

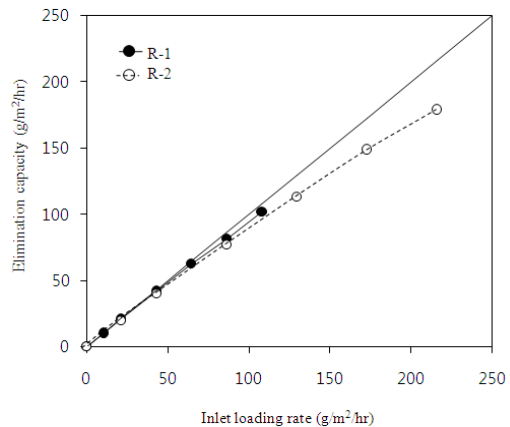


Fig. 3. Elimination capacities according to the inlet toluene loading rates

(JEM-2100F, JEOL, Japan)을 이용하여 촬영하였다.

## 3. 결과 및 고찰

3.1. 2단 멤브레인 hybrid 반응기의 톨루엔 제거효율  
유입농도 변화에 따른 2단 멤브레인 hybrid 반응기의 톨루엔 제거효율은 Fig. 2와 같다. 운전초기 *Pseudomonas sp.* TDB-4가 톨루엔에 적응할 수 있도록 유입농도를 25 ppm 으로 주입하였고, 연속운전 시작 후 R-1과 R-2의 톨루엔 제거효율이 계속 증가하여 5일 시점에서는 90% 이상인 것으로 측정되어 5일부터 점진적으로 톨루엔 유입농도를 증가시켜 주었다.

톨루엔 농도를 25ppm에서 500ppm까지 증가시켰을 때, R-1의 톨루엔 제거효율이 90% 이상 안정적으로 제거되었으나 R-2의 경우 200ppm까지는 85% 이상의 톨루엔 제거 효율을 나타내었으며, 300ppm이상인 조건에서는 톨루엔

제거효율이 감소하여 75~85 %로 측정되었다.

그리고, 연속운전 34일이 경과된 시점에서 1일간의 shut-down 후 재운전을 실시한 결과, 제거효율이 초기에는 소폭 감소하였으나, R-1과 R-2 모두 shut-down 직전에 비해 90% 이상의 수준으로 바로 회복되었다. 또한, 운전 기간 38일 동안 두 반응조의 멤브레인 차압은 0.3~0.4 kg/cm<sup>2</sup>로 일정하게 유지되었으며, 미생물 성장에 의한 막힘

현상은 없었다.

Fig. 3은 유입되는 톨루엔 loading rate 변화에 따른 시스템의 톨루엔 제거능을 평가한 것으로서 R-1은 약 100 g/m<sup>3</sup>/hr, R-2는 180 g/m<sup>3</sup>/hr 까지도 톨루엔이 안전하게 분해되는 것으로 나타났다. Table. 2는 지금까지 보고되고 있는 대표적인 biofilter 시스템의 최대분해능을 본 연구결과와 비교한 것으로서 2단 멤브레인 hybrid 반응기가 다른

Table 2. Comparisons of this system with other biofilter systems

Reactor/packing	organisms	Elimination capacity (Toluene-g/m <sup>3</sup> /hr)	Reference
Compost	Indigenous to compost	55	13
Compost + peatmoss + GAC	Indigenous to compost and peatmoss	20~75	14
Perlite	mixed culture	70	15
Hollow fiber membrane	<i>Pseudomonas sp.</i> TDB-4	100~180	this study

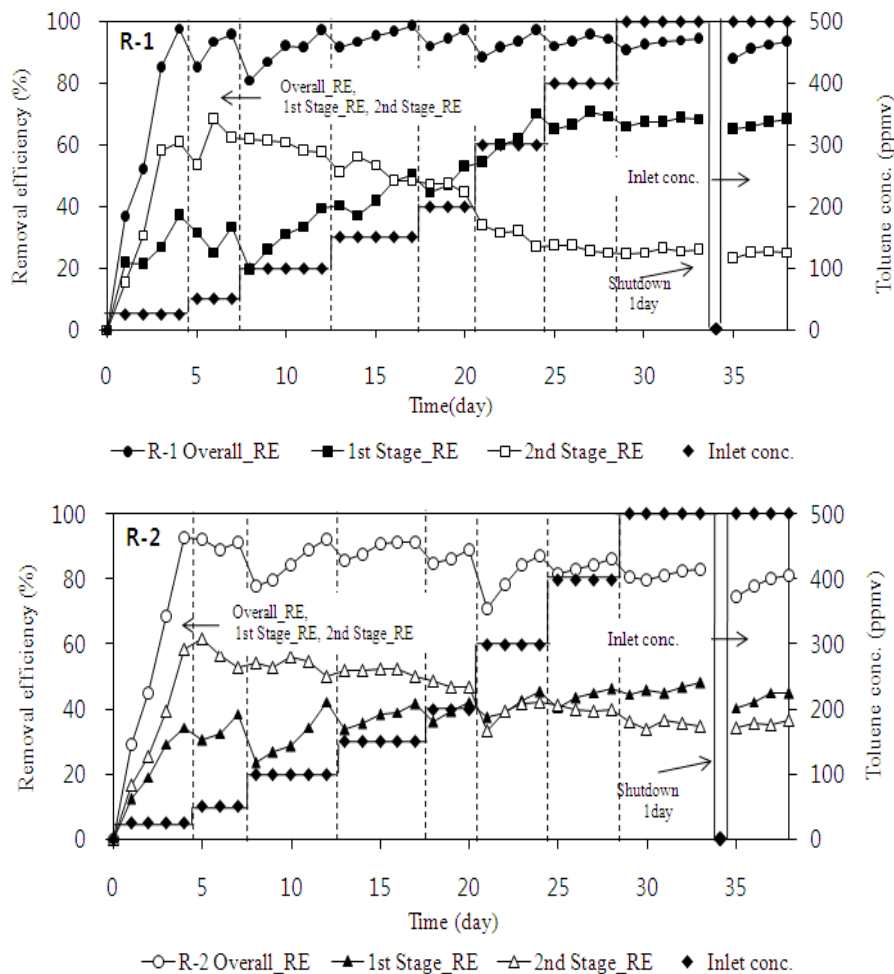


Fig. 4. Removal efficiencies of toluene in each stage in the R-1(above) and R-2(below)

시스템에 비해 톨루엔 제거능이 2~9배 높은 것으로 나타났다.

### 3.2. 중공사막(1단)과 유동상(2단)에서의 톨루엔 제거특성 파악

2단 멤브레인 hybrid 반응기의 각 단계(중공사막, 유동상)에서의 톨루엔 제거효율은 Fig. 4. 와 같다. 운전초기부터 일정기간 동안은 R-1과 R-2 모두 1단인 중공사막에서의 톨루엔 제거효율이 2단인 유동상에 비해 상대적으로 낮았다. 그러나 R-1은 운전 16일부터, R-2는 20일 이후부터 1단에서 제거되는 비율이 2단에서 제거되는 비율 보다 높아지기 시작했다. 톨루엔이 500 ppm으로 주입시 중공사막에서의 톨루엔 제거효율은 R-1(EBRT 60초)이 약 70 %, R-2(EBRT 30초)가 약 45 %로 유지되었다.

Fig. 5는 2단 멤브레인 hybrid 반응기에서의 중공사막 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 반응시작시점에는

멤브레인 표면에서 미생물이 관찰되지 않았으나 연속운전 35일 시점에는 막표면에 biofilm이 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 따라서, Fig. 4에서 각 반응기의 1단(멤브레인)에서의 톨루엔 제거효율이 지속적으로 상승한 것은 운전시간이 경과함에 따라 중공사막 표면에 biofilm이 안정적으로 형성되었기 때문이다.

Fig. 6.은 톨루엔 유입농도 변화에 따른 R-1과 R-2에서의 제거량을 나타낸 것이다. 유입되는 톨루엔 농도 75ppm까지는 R-1과 R-2의 멤브레인(1단)에서의 톨루엔 제거량이 유사하게 나타났으나 농도가 점차 높아질수록 R-1이 R-2에 비해 제거량 및 효율이 높아지는 것으로 나타났다. 일반적인 biofilter의 제거효율은 유입농도 보다는 유량(EBRT)에 더 많은 영향을 받는 것으로 보고되고 있으며, 본 연구에서의 2단 멤브레인 hybrid 반응기에서도 이러한

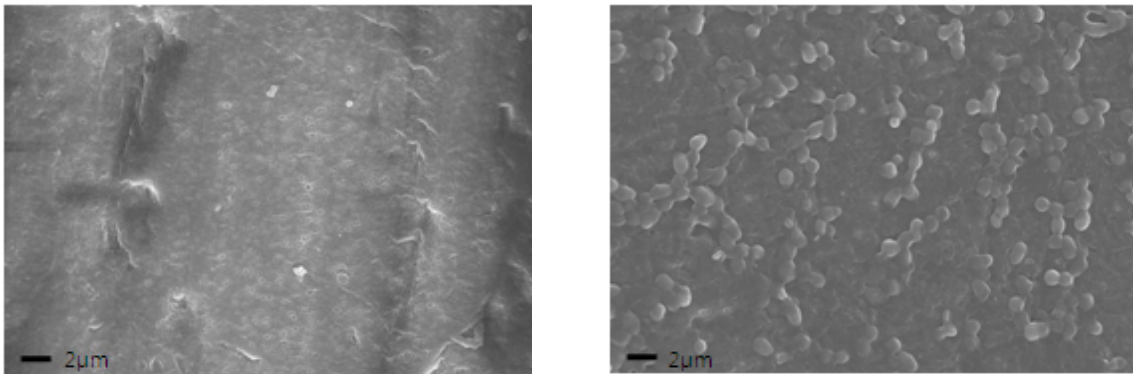


Fig. 5. FE-SEM images of R-2 membrane surface before the operation(left) and 35 days after(right) [ × 10K , bar = 2 μm ]

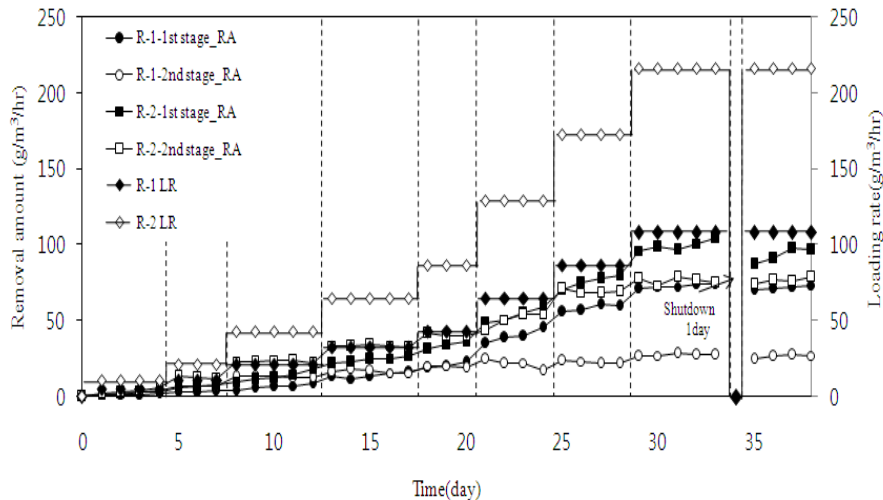


Fig. 6. Removal amounts of toluene in each stage in the R-1 and R-2

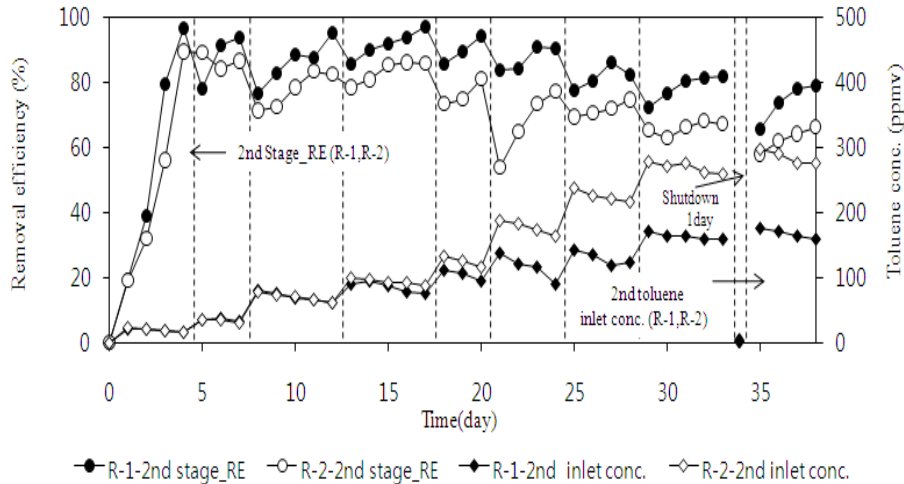


Fig. 7. Removal efficiencies of toluene in the 2nd stage in the R-1 and

현상이 관찰되었다. 또한, 유입되는 톨루엔 농도가 증가할수록 각 단계에서 제거되는 톨루엔양이 점점 증가하였으나 R-1의 2단(유동상)에서는 13일 이후부터 약 20~25 g/m<sup>3</sup>/hr로 일정하게 나타났다. 이러한 이유는 R-1의 경우 1단에서 제거되고 난 후 2단으로 유입되는 톨루엔 농도의 변화가 크지 않았기 때문이다.

Fig. 7은 2단으로 유입되는 톨루엔 농도와 제거효율을 나타낸 것으로서, R-1과 R-2 모두 멤브레인 hybrid 반응기에 유입되는 톨루엔 농도가 높아질수록 2단 부유상에서의 톨루엔 제거효율이 감소하는 것으로 나타났다. 또한, R-1의 제거효율이 R-2 보다 높게 측정되었으며, 톨루엔 농도가 75ppm 이상인 조건에서는 R-1와 R-2의 2단으로 유입되는 톨루엔의 농도차이가 커지는 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

중공사막을 이용한 2단 멤브레인 hybrid 반응기의 톨루엔 제거성능 평가를 위해 1단인 중공사막과 2단인 유동상에서의 톨루엔 제거효율을 살펴본 결과, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 톨루엔 농도를 500 ppm까지 높였을 때 EBRT가 60sec, 30sec인 2단 멤브레인 hybrid 반응기에서의 톨루엔 제거효율이 각각 92% and 81% 이었으며, 톨루엔 제거능은 100 g/m<sup>3</sup>/hr와 180 g/m<sup>3</sup>/hr로 나타났다.
- 2) 연속운전시 운전초기에는 유동상에서 제거되는 톨루엔의 양이 중공사막에서 제거되는 비율 보다 상대적으로 높

았으나, 시간이 경과할수록 중공사막 표면에 biofilm이 발달함에 따라 중공사막에서 제거되는 비율이 점점 높아지는 것으로 나타났다.

- 3) 2단 멤브레인 hybrid 반응기의 안정성을 평가하기 위해 연속운전 34일 경과 시점에서 1일간의 shut-down을 실행한 결과, 톨루엔 제거효율이 소폭 감소하였다가 1일 이내에 제거효율이 회복되는 것으로 나타났다.
- 4) 일반적으로 biofilter는 장기운전 중 충전된 유·무기성 담체의 형태변형이나 압착현상으로 인하여 막힘현상과 단회로 현상(short circuit)이 발생하게 된다. 그러나 본 연구에 사용된 중공사막은 운전 중 형태의 변형이나 압착현상이 발생하지 않았으며, 미생물이 중공사막 내부로 침입하지 못해 막 내부에서의 막힘현상도 발생하지 않았다.

따라서 향후 멤브레인 hybrid 반응기를 현장에 적용할 경우, 기존의 담체가 적용되었던 biofilter 보다 안정적인 시스템을 구현할 수 있을 것이라 판단된다.

#### 사 사

이 논문은 2008년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구 조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음. (KRF-2008-314-D00227)

#### 참고문헌

하태욱, 최상준 (2000) 악취 및 VOCs 제어를 위한 Biofilter 기술,

- 대한환경공학회지, 제14권, pp. 14-23.
- Devinny, J.S., Deshusses, M.A., and Webster, T.S. (1999) *Biofiltration for air pollution control*, Lewis publisher.
- Juang, R.S., Lin, S.H., Yang, M.C. (2005) Mass transfer analysis on air stripping of VOCs from waster in microporous hollow fiber", *J. of membrane sci.*, **255**, pp. 79-87.
- Kennes, C., Thalasso, F. (1998) review : waste gas biotreatment technology, *J. chem. technol. biotechnol.*, **72**(4), pp.303-319.
- Kim, D., Kim, H. (2005) Degradation of toluene vapor in a hydrophobic polyethylene hollow fiber membrane bioreactor with *Pseudomonas putida*", *process biochem.*, **40**, pp. 2015-2020.
- Kinney, K.A., Loehr, R.C. (1999) Vapor phase bioreactors : Avoiding problems through better design and operation, *Environ. prog.*, **18**, pp. 222-230 (1999).
- Madan, G.P., Govind, R., Dolloff, F.B. (1996) Biodegradation of toluene in a membrane biofilter, *J. of membrane Sci.*, **119**, pp. 17-24.
- Sarina J. Ergas, Leslee Shumway, Mark W. Fitch, Jeffrey J. Neemann, (1999) Membrane process for biological treatment of contaminated gas streams, *Biotech. and Bioeng.*, **63**(4), pp. 431~441.
- Swanson, W.J. and Loehr, R.C. (1997) Biofiltration : Fundamentals, design and operation principles, and application, *J. Environ. Engin.*, **123**(6), 538-546.
- Won, Y.S., Han, D.H., Stuchinskaya, T., Park W.S., and Lee, H.S., (2002) Electron beam treatment of chloroethylenes/air mixture in a flow reactor," *Radiation phys. chem.*, **63**. 165-175.
- Wu, Y.P., Won, Y.S. (2003) Thermal decomposition of 1,1-dichloroethene diluted in hydrogen", *J. Hazard. mater.*, B105, 63-81.