

PDMS-바이오 멤브レン인을 이용한 용해성과 비용해성 휘발성유기화합물질의 가스 제거에 관한 연구

하 상 안

신라대학교 환경공학과

(2005년 5월 20일 접수; 2006년 3월 6일 채택)

A Study on the Removal of Soluble and Insoluble gas of VOCs Using PDMS Biomembrane

Sang-An Ha

Department of Environmental Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea

(Manuscript received 20 May, 2005; accepted 6 March, 2006)

An experimental study on the removal of VOCs gas using a biomembrane reactor were carried out at various inlet gas concentration, specific loading rate, retention time and gas flow rate of volume.

The variations of efficiency and various parameters, which are relevant to gas removal, with mixing of soluble gas and without have been discussed. More than 95% of the toluene and methanol present in the feed was successfully removed in each study.

The elimination of methanol with mixture of soluble compound of about 300 mg/h corresponds to a portion of 21 % if there is a feed stream of 1400 mg/h.

On the contrary the maximum efficiency of about 72% of toluene was reached. This is to be rated as a treatment of sorption that the limiting factor of the dismantling speed could be represented by this difficult degradable component. Nevertheless the elimination capacities for this reactor for toluene were on a very high level.

For substances which show a very high solubility in silicon rubber an advantage of a bio membrane is clearly shown. Therefore a similarly good result is expected for n-hexane, because of its relatively good permeability which was distinguished during permeation experiments.

Key Words : Volatile organic compounds, Polydimethylsiloxane(PDMS), Biomembrane

1. 서 론

휘발성유기화합물질(VOCs;Volatile organic compounds)의 가스성분은 일반적으로 오염된 토양의 추출공정, 유기성 및 중화학공정, 폐수처리공정 등에서 발생되어진다. 휘발성유기화합물질의 가스상 물질은 일반적으로 연소공정, 광촉매공정, 바이오세정 및 바이오플터 공정들이 적용되고 있다.

휘발성유기화합물질인 가스상 오염원질을 제거하기 위해서 기존 적용되고 있는 공정들은 대기오염

원의 배출원 문제, 생물학적 공정 특성상 고농도 배출원에 따른 공정 적용의 제한적인 한계에 따라서 이들의 문제점을 해결하고, 농도변화에 따라 다양하게 적용하기 위해서 바이오 멤브レン인 공정에 대한 기초실험의 결과들을 보고하고 있다^{1,2)}. 바이오 멤브렌인 공정에 적용되는 재질은 미생물 부착에 효과적인 폴리프로피렌에 플라즈마 중합체에 실리콘을 코팅하여 폐가스에 함유된 휘발성유기화합물질을 효과적으로 제거하는데 성공적인 재질로서 연구대상으로 적용되고 있는 실정이다¹⁾.

휘발성유기화합물의 성분은 대기오염원으로 배출되어질 때 용해성, 비용해성, 난용성 물질의 용매가 구성되어 있다. 휘발성유기화합물질 중에 난용성 물질은 바이오플림에서 접촉하여 액체상이나 바이오

Corresponding Author : Sang-An Ha, Department of Environmental Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea

Phone: +82-51-999-5723
E-mail: saha@silla.ac.kr

필립에서 생물학적 분해가 간단하게 진행되어지기 는 힘들다. 이들의 문제점을 해결하기 적용되어진 바이오 멤브レン인 공정은 생물학적 분해가 불가능 구역에서 미세공정의 투과작용에 의해서 VOCs(Volatile Organic Compounds)성분의 분해율 증가되어지고, 바이오 멤브렌인 단면적에서 수력학적으로 기-액상의 구간에서 생물학적 반응구간을 연장시켜 생물학적으로 분해율을 증가시키는 역할을 한다³⁾.

실리콘을 코딩한 PDMS(Polydimethylsiloxan)-바이오 멤브렌인은 휘발성유기화합물을 투과한 실험에서 O₂, N₂, 및 기타가스와 비교하면 투과에 대한 민감도가 높아 효과적으로 사용 가능한 재질인 것으로 보고되고 있다^{4~6)}. PDMS-바이오 멤브렌인을 적용한 실험결과에서 n-헥산, 툴루엔 및 메탄을 등 을 혼합한 휘발성물질이 산소나 질소성분과 비교하여 용해성과 투과율이 높게 나타남을 증명하고 하고 있다^{7,8)}. 또한 공기에 혼합된 중합물질의 회수를 위해 분리단계나 폐수처리장의 휘발성 성분을 제어하는 공정에서 효율적으로 적용되고 있다^{9~12)}.

바이오 멤브렌인의 재질의 공극크기에 따른 미생물의 개체변화나 재질의 특성에 따른 생물학적 울링의 특성에 대한 연구가 진행되고 있으며^{13~15)}, 농도에 따른 수분함량 변화나 휘발성 유기화합물의 성분혼합에 따른 세거효율의 관계에 대한 연구가 진행되고 있다¹²⁾. 본 연구는 휘발성유기화합물질인 가스상을 제거하는 과정에서 투과시 민감성이 높은 PDMS재질을 이용하여 용해성과 난용성 성분이 혼합된 가스를 공급하여 단일성분과 혼합성분이 흡수, 투과 및 생물학적으로 분해되는 과정에서 나타나는 특성을 조사하였다.

2. 이론적 배경

휘발성유기화합물이 바이오 멤브렌인내에서 반응하는 첫 단계는 기질자체가 바이오 멤브렌에 투과되면서 분해되어 제거되어지고, 두 번째 단계는 바이오 멤브렌과 경계층을 형성하는 수용성 막에 서 확산과정을 통해서 물질전달이 이루어져 기질이 제거되어진다. 이 단계에서 수용상의 경계층에서 바이오 멤브렌인 막에 휘발성유기화합물의 기질이 생물학적으로 효과적으로 분해되기 위해서는 exopolymers재질을 사용하면 미생물의 부착이 우수하여 생물학적 분해율이 증가 되어진다¹⁶⁾. 이와 같이 미생물부착에 효과적이고, 휘발성유기화합물질을 투과 할 수 있는 효율적인 재질은 실리콘을 코딩한 PDMS(Polydimethylsiloxan)-바이오 멤브렌인이 효과적으로 적용되어진다. 본 연구에서 휘발성유기화합물의 기질을 제거하기 위해서 적용되는 바이오 멤브렌인

의 반응속도는 효소농도와 기질농도 C_A에 따라 의존되어지고, 반응식은 Michaelis-Menten식이 적용되어진다.

$$r = r_{\max} \frac{c_A}{c_A + K_M} \quad (1)$$

K_M은 Michaelis-Menten의 상수값이다. 효소반응에서 활성도는 최대반응 속도가 $\frac{r_{\max}}{2}$ 일 때 기질의 농도를 나타낸다. 효소반응은 기질의 농도가 초과하는 경우 최대의 속도 값을 갖는다.

Michaelis-Menten반응의 상관관계에서 분해속도에 대한 수학적인 기초모델은 다음과 같은 반응식으로 주어진다.

$$r = r_{\max} \frac{c_A}{c_A + K_M} \quad (2)$$

튜브형 멤브렌인 반응조에서 효율을 나타낼 수 있는 정의는 다음과 같이 공급되는 농도에 대한 부분압의 변화로 나타낼 수 있으며,

$$\eta = 1 - \frac{(P_A^{\cdot})_{out}}{(P_A^{\cdot})_{in}} \quad (3)$$

식(3)를 체류시간의 관계식으로 환산하면,

$$\eta = 1 - e^{-\frac{P_o x}{x}} \quad (4)$$

로 나타낼 수 있다.

참고문헌¹⁷⁾에서 나타낸 바와 같이 바이오 멤브렌인 막으로 투과되는 가스상의 경우는 Henry법칙이 적용되어진다.

용액의 확산모델에 따라서 반응하는 활성에너지 J_A는 1차 반응인 경우 다음과 같이 주어진다¹⁷⁾.

$$\tau = - \int_{(P_A^{\cdot})_{in}}^{(P_A^{\cdot})_{out}} \frac{dp_A^{\cdot}}{-p_o \left(\frac{(p_A^{\cdot} - p_A)}{x} \right)} \quad (5)$$

바이오 멤브렌인 장치에서 체류시간이 길고, Henry 상수가 작거나, 공급되는 농도나 부하에 크게 의존되는 않는 반응에 대한 효율을 적용할 때 식(5)에서 1차 반응에 지배적이다.

이상기체의 반응에서 농도와 같이 물질흐름의 부하량을 나타낼 수 있는 부분압과 비례적일 때 효율과 부하량 상관관계는 식(6)에서 0차 반응에 지배적이다¹⁷⁾.

$$\frac{(m_A^{\cdot})_{ein}}{V_R} = k \frac{1}{\eta} \quad (6)$$

3. 실험방법 및 분석

Fig. 1에 나타낸 실험장치는 내부직경 20 mm이고 높이가 1.55m인 실린더형 PVC로 구성되어 있다. 가스상이 투과되는 바이오 맴브렌인 면적은 7.2 m^2 이고, 바이오 맴브렌인은 활성반응조내에 침지되어져 있다. 실험에 사용된 단일가스와 혼합가스는 톨루엔, 메탄올, n-헥산을 충전한 발생장치에 기포량을 조절하여 농도를 조절하였다. 혼합조는 콤프레샤에서 공급된 공기와 적절하게 혼합하여 농도를 조절할 수 있도록 하였다.

VOCs성분의 가스분석은 유입구와 유출부에 테프론백을 연결하고 GC에 공기용 three-line valve actuator를 연결하여 GC injection port에 가스상이 연속 주입되도록 연결하였다. VOCs분석을 위해서 사용된 GC(17A, SHIMADZU, Japen)는 FID칼럼을 장착하여 사용하였다. 톨루엔 분석결과 Ret. time이 4.6 min. 일 때 Area 50109.8, Height 190294의 비율일 때 농도가 130 ppm으로 나타났다. 각 시료를 분석하기 위한 GC/FID분석을 위한 조건은 Table 1에 나타내었다.

실험 장치에서 제거율과 CO_2 량의 상관관계를 조사하기 위해서 CO_2 발생량은 비분산적외선법(NDIR-

CD 95)에 CO_2 분석기를 이용하여 측정하였다.

실험장치에 사용된 바이오 맴브렌인 재질은 PDMS를 사용하였다. 이 재질은 다른 바이오 맴브렌인과 비교하면 silicone rubber의 구조적인 결합이 실리콘 고무와 같은 특성을 가지고 있기 때문에 열과 냉각 저항에 우수한 재질을 이용하였다. 본 연구에 사용된 바이오 맴브렌인의 물리적인 특성은 비무게 1.28 g/ml, shore-hardness $55^\circ\pm 5^\circ$, elongation of break 300 %, 온도저항성은 200 °C, 짧게는 300 °C까지이다. 또한 절연강도 10 kV/mm이고 투파비저항계수는 10에서 100정도이다¹⁸⁾.

4. 결과

4.1. 순수 흡수율 결과

바이오 맴브렌인의 PDMS재질에 여과분리공정과 생물공정을 적용하기 전에 순수한 수용액에 의한 흡수되어져서 제거되는 량을 조사하기 위해 약 57 시간 동안 순수한 세정에 의한 가스농도변화를 측정하였다. 가스흐름 조건은 침지된 바이오 맴브렌인이 장착된 반응조에서 가스가 일정한 유압을 유지할 수 있는 흐름 상태는 $16.3 \text{ m}^3/\text{h}$ (retention time 9 s)이었고, 장치에 유입되는 톨루엔 농도는 실험조건에서 따라서 130 mg/m^3 , n-헥산이 $125\text{--}132 \text{ mg/m}^3$ 및 메탄올이 $137\text{--}145 \text{ mg/m}^3$ 으로 유입농도가 유지되었다.

Fig. 2에 나타낸 생물학적 반응이 없는 조건에서 순수반응에 의해서 제거되는 동안 농도변화는 서로 다른 2가지 경로의 패턴이 나타났다.

용해도 높은 메탄올 경우 30시간까지는 흡수량이 감소하였다가 57시간까지 350 mg/h 까지 증가함을 볼 수 있었다. 용해도가 낮은 톨루엔과 n-헥산의 경우 57시간까지 일정한 비율로 흡수에 의한 제거량

Table 1. Condition of the GC analysis

items	condition
injector temperature	150 °C
Oven temperature	110 °C
detector temperature	250 °C
Column length	30 m
Column diameter	0.25 mm
Velocity	0.25 ml/min

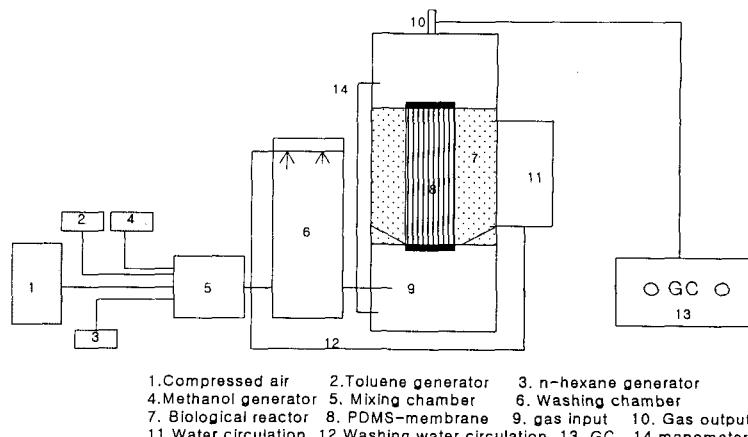


Fig. 1. Schematic diagram of PDMS bioreactor.

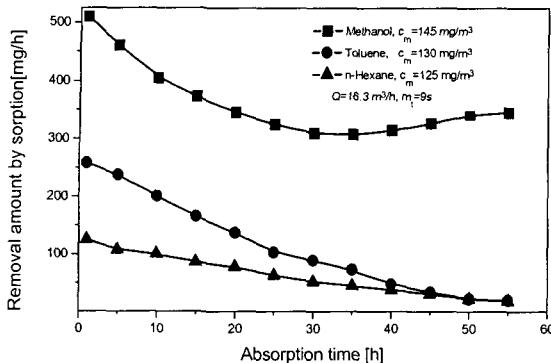


Fig. 2. Sorption capacity using washing reactor of methanol, n-hexane and toluene before membrane bioreactor during 57 hr.

이 감소함을 볼 수 있었다.

용해도가 낮은 톨루엔과 n-헥산은 순수한 물속에서 흡수가 가능한 범위까지 시간의 경과에서 따라서 흡수가 진행되어지지만, 매우 용해도가 우수한 메탄올의 경우는 짧은 시간내 흡수가 진행되었기 때문에 흡수가 포화되는 30시간대에서 다시 증가하는 특성을 가지고 있음을 볼 수 있었다.

4.2. 단일성분 순수한 바이오 PDMS에 의한 제거 실험장치는 PDMS-바이오 맴브렌인이 침지형으로 반응조가 충전되도록 하여 가스상 물질이 여과와 생물학적 반응이 발생하도록 장치를 설계하였다. 순수한 세정에 의한 공정과 비교하기 위해서 순수한 여과실험을 통해서 바이오 맴브레인 공정으로 실행 한 후 VOCs 가스상 물질변화 페턴은 순수한 흡수공정과 다르게 나타남을 볼 수 있었다.

Fig. 3의 결과는 바이오 맴브레인 공정을 95시간 동안 실행한 후 톨루엔의 변화량은 급속하게 제거되는 변화를 볼 수 있었으나, 그러나 메탄올과 n-헥산은 비슷하게 30시간 이후부터 시간의 증가에 따

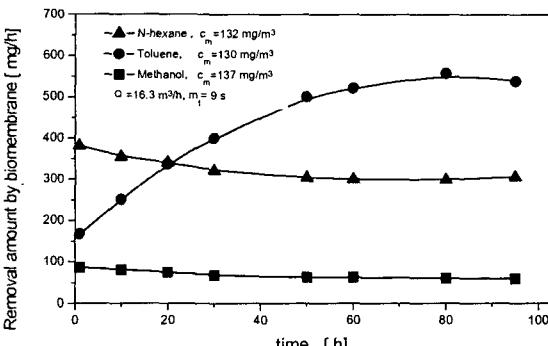


Fig. 3. Removal amount of methanol, n-hexane and toluene using bio-membrane reactor during 95 h.

라서 제거율은 거의 일정한 변화를 볼 수 있었다.

메탄올의 경우는 미생물의 활성도가 있는 바이오 맴브レン인 과정의 공정이 실행되었음에도 불구하고 순수한 흡수단계의 30시간대에서 흡수가 포화점에도 달하였기 때문에 바이오 맴브렌인 공정을 통한 제거율은 30시간 이후부터 거의 변화율은 거의 없었다. 용해도가 낮은 톨루엔의 경우는 흡수에 의한 제거되는 량보다는 바이오 맴브렌인에 의한 제거량이 크게 나타났다. 톨루엔의 경우 n-헥산보다 rubber-tube의 재질의 형성된 cake에 부착된 미생물이 적용되는데 효율적이었다. 순수한 흡수 공정보다는 미생물이 부착된 바이오 맴브렌인의 운전조건이 효율이 증가한 것으로 나타났다.

다른 한편으로 난분해성의 성분인 톨루엔 제거율은 바이오 맴브렌인을 이용한 공정에서 흡수공정에서 분해속도가 제한적이었음을 볼 수 있었다.

톨루엔과 같은 기질은 바이오 맴브렌인을 이용한 silicon rubber내에서 매우 높은 용해성이 존재한다. n-헥산의 경우 비슷한 높은 효율을 가지기 위해서 permeation 실험에서 상대적으로 우수한 투과성을 가져한다. 그러나 이 성분은 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 상대적으로 제거율이 낮은 level로 일정하게 유지됨을 볼 수 있었다. 결과적으로 n-헥산의 경우는 톨루엔 성분이 바이오 맴브렌인 공정을 투과하면서 생물학적으로 분해율이 우수한 반면, 반응조내 분해 가능한 생물학적 분해율이 거의 변화가 없어 난분해성 물질임이 증명되었다.

Fig. 4는 운전기간동안 n-헥산이 바이오 맴브렌인의 활성반응조에서 미생물활성에 따라 제거되는 상관관계를 조사하였다. 운전기간 동안 미생물활성도에 따른 반응조내의 유기물의 량을 파장이 546 nm범위에서 광화학밀도를(optical density) 측정하

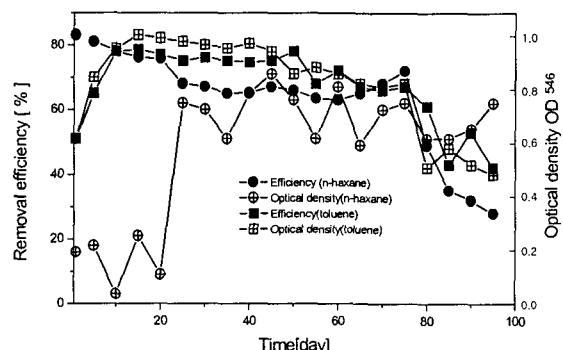


Fig. 4. Variation of removal efficiency and optical density by the decomposition of n-hexane and toluene in bio-membrane with 350 mg/m³.

였다.

광화학 밀도의 측정에서 미생물활성도는 운전기간에 따라 감소하였지만, n-헥산의 분해율은 20일 이후부터는 미생물 활성도에 따라 큰 영향이 없음을 볼 수 있었다. n-헥산의 경우는 미생물 활성도와 상관관계가 있는 광화학밀도의 감소함에도 불구하고 분해율의 변화가 거의 없는 것으로 보아 미생물 활성도가 높은 경우 n-헥산은 분해도가 낮게 나타나는 것은 분해균주가 활성을 띠지 못한 것으로 나타났다. 톨루엔의 경우 미생물 활성도는 안정화된 20일 이후부터는 활성도가 우수하게 60일까지 유지하다가 60일 이후부터 활성도가 감소함을 볼 수 있었고, 활성도가 우수할 때 톨루엔의 제거효율은 비례적으로 나타났다. 따라서 미생물이 활성도가 증가할 때 유기물질량에 따라 광화학밀도가 증가함을 볼 때, 톨루엔의 경우는 제거율과 광화밀도와 상관관계가 비례적임으로 n-헥산보다는 톨루엔의 분해율이 높게 나타남을 증명할 수 있다.

4.3. 용해성 성분이 혼합된 VOCs 성분 제거

Fig. 5의 결과는 유입되는 가스 혼합물의 부하량에 따른 비체적 당 제거량과 효율을 관계를 나타내었다. 본 실험결과에서 단일성분에 대한 제거율로만 변화과정을 정확하게 파악하기 힘들기 때문에 용해성 성분이 함유된 혼합성분의 제거율에 관한 특성을 나타내었다.

기존 연구결과와 비교실험에서 같은 성분의 혼합물에 대한 제거율은 60-70%정도로 결과가 나타났으며, 같은 성분의 조건에서 PDMS-바이오 멤브렌인을 적용한 결과 제거효율은 좋은 결과로 나타났다.

또한 Fig. 5의 실험결과에서 보면 용해도가 큰 메탄올의 경우는 실제로 바이오 멤브렌인에서 제거되는 량은 30%정도였지만 전체효율은 부하량 증가에

따라 거의 100%정도까지 증가하였다. 따라서 용해성이 높은 메탄올의 경우는 흡수과정에 의해서 수분에 용해되는 량이 바이오 멤브렌인에 제거되는 량보다 상당히 높게 나타남을 알 수 있었다. VOCs의 혼합물의 경우는 전체 제거율과 바이오 멤브렌인에 의해서 실제로 제거되어진 량과 거의 일치하였다.

Fig. 6의 결과에서 체류시간이 9s이고, 체적부하량이 $245 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 인 경우 제거율은 부하량이 적은 $120 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 일 때와 비교하면 거의 비슷하게 나타났으며, 부하량의 증가에 큰 변화가 없이 효율이 일정하게 나타남을 볼 수 있었다. 여기에 n-헥산의 효율에 대한 반응특성은 기질의 분해속도가 느리고, Henry 상수가 적어서 기질의 분해효율이 부하량에 따라 큰 변화가 없었고, 식(5)에 나타낸바와 같이 1차 반응에 지배적이었고¹⁷⁾, Fig. 2와 3에 나타낸 단일성분의 기질의 흡수반응과 분해반응의 결과에서 나타난바와 같이 Fig. 6의 혼합성분과 비교하면 기질의 분해반응은 물질전달이나 permeation보다 훨씬 느리게 반응함을 볼 수 있다.

톨루엔의 경우 효율의 부하량에 따라 효율이 감소하게 됨으로서, 제거되는 톨루엔 기질은 자주 포화에 도달하게 되어지기 때문에 효율은 최소로 유지하게 된다. 농도와 같이 물질흐름이 부분압과 비례적일 때 효율과 부하량 상관관계는 식(6)에서 나타낸바와 같이 0차 반응에 지배적임을 Fig. 6에서 볼 수 있었다¹⁷⁾.

Fig. 5와 6의 결과에 따라 Table 2은 가스공급에 따라서 hydrophobic특성이 톨루엔을 공급한 조건이 바이오 멤브렌인 분리단계에서 높은 제거효율로 나타났으나, 메탄올의 경우가 상대적으로 낮게 나타났다. 메탄올의 경우 세정단계에서 물에 흡수되어 제거되는 양이 77 %, 바이오 멤브렌인 단계에서 투과

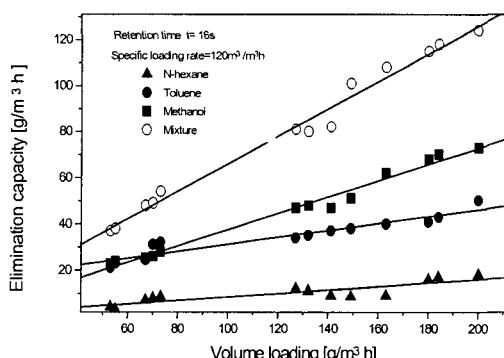
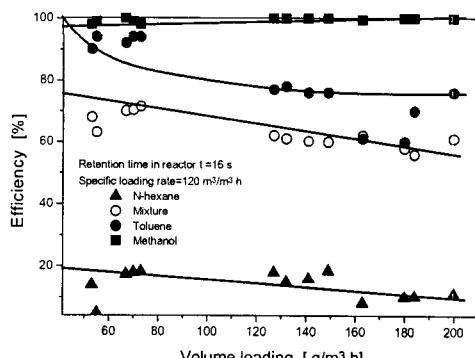


Fig. 5. Elimination capacity and removal efficiency with a mixture from methanol, n-hexane and toluene with BMR, retention time 16 s and specific load of $120 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$.



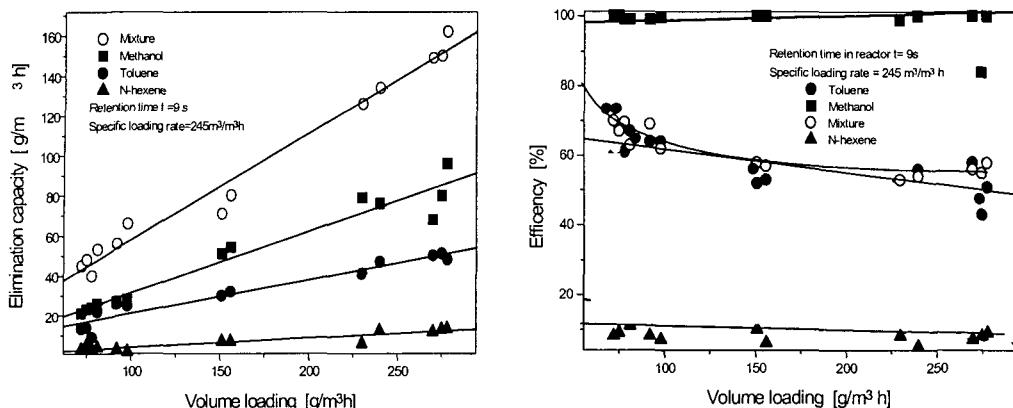


Fig. 6. Elimination capacity and efficiency with a mixture from methanol, n-hexane and toluene using BMR at the retention time 9 s and specific loading rate of 245 m³/m³ h.

에 의한 분리와 생물학적 분해에 의해서 23 %제거됨을 볼 수 있다. 톨루엔은 흡수단계에서 26 %정도가 제거되었지만, 바이오 멤브レン인 단계에서 투과와 생물학적 분해단계에서 70 %정도가 제거됨을 볼 수 있었다. 또한 n-헥산은 흡수단계에서 11 %, 바이오 멤브렌인 단계에서 13 %로 생물학적인 분해가 낮게 나타남을 볼 수 있었다.

톨루엔과 같이 용해성이 낮은 성분인 n-헥산이 분해효율이 낮은 것은 바이오 멤브렌인 재질인 silicone rubber에서 투과되는 효율이 낮고, 헥산을 분해할 수 있는 미생물이 활성화를 띄지 못하기 때문에 톨루엔과 비교하여 상대적으로 n-헥산 분해율이 낮은 것으로 나타났다.

4.4. 용해성 성분을 함유하지 않는 혼합물 제거율
용해성이 큰 물질을 함유한 혼합물을 바이오 멤브レン인의 투과실험 단계에서 제거효율은 낮게 나타났다. 용해성 큰 성분을 함유하지 않는 휘발성유기

화합물질에 대한 결과는 n-헥산과 톨루엔에서 발생되는 가스를 혼합 공급하여 바이오 멤브レン인 분리과정에서 흡수단계에서 용해도가 큰 메탄올을 제외한 후 실행하였다.

용해성 성분이 없는 혼합물의 제거율의 특성을 Fig. 7에 결과를 나타내었다. 이 결과에서 250 mg/m² · h 일 때 혼합물의 제거율은 43%가 제거될 때 혼합물 중 톨루엔은 84 %, n-헥산은 9 %정도가 제거되어짐을 볼 수 있었다. 톨루엔과 n-헥산이 혼합물의 측정결과에서 250 mg/m² · h에서 효율이 가장 두드러지게 나타났으며, 용해성 성분이 함유되지 않은 혼합물은 제거율 감소가 완만하게 나타났다. 따라서 제거율의 상관관계는 혼합물인 경우 제거율이 상대적으로 감소하였지만, 톨루엔의 경우는 제거율이 높게 나타났으며, n-헥산은 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

4.5. PDMS 장치에서 생물분해의 성능평가
PDMS의 반응조에서 생물학적으로 분해되는 상

Table 2. The special physical characteristics and total efficiency using bio-PDMS

Physical characteristics		Methanol	n-Hexane	Toluene
Efficiency (%)	Membrane zone (Permeation+Biodegradation)	23	13	70
	Sorption zone in washing	77	11	26
	Total efficiency	100	24	96
Molecular mass (g/ml) ^[19]	32.04	86.18	92.1	
Density (g/ml) ^[19]	0.79	0.66	0.86	
Water solubility (mg/l by 25 °C)	unlimited	11.8	515	
Henry coefficient in water (Pa m ³ /mol)	0.47	130,789	650	
Henry coefficient in PDMs (Pa m ³ /mol) ^[20]	22	49	2.7	
Permeability ^[21]	4.5×10 ⁻⁵ barrer in 25 mbar	-	1.24×10 ⁻⁵ barrer in 15 mbar	

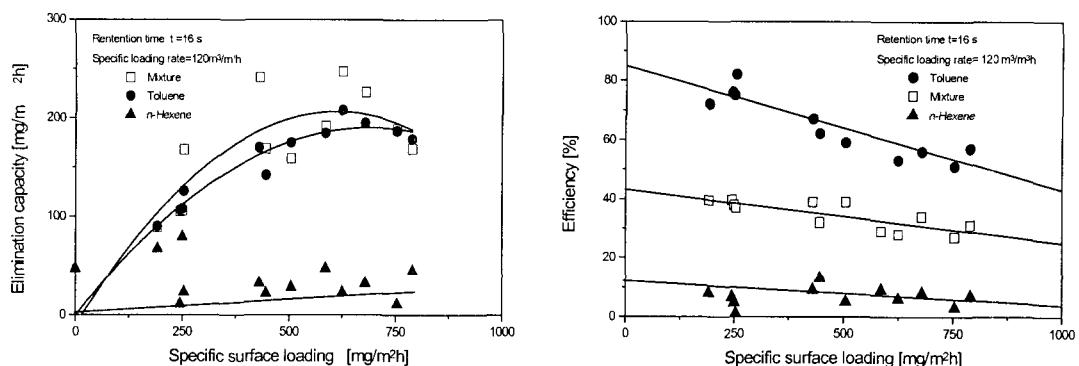


Fig. 7. Elimination capacity and efficiency related to membrane with a mixture from n-hexane and toluene using BMR at the retention time 16 s and volume load $120 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ specific surface load.

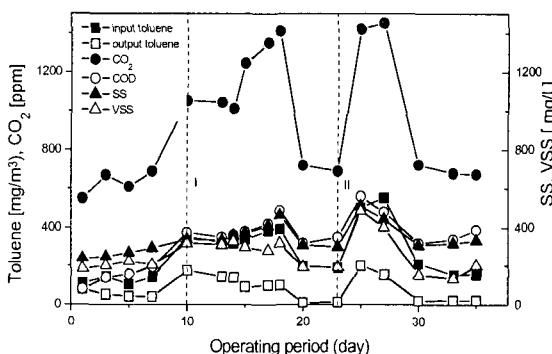


Fig. 8. Correlation of CO, COD, SS, VSS and load for evaluation of biodegradation in bio-membrane by operating during 40 day.

관관계를 조사하기 위해서 톨루엔의 제거율과 CO_2 의 생성량의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. 또한 반응장치내에 함유된 톨루엔의 농도변화를 COD량으로 나타내었고, 반응조내의 유기물질량과 휘발성물질의 변화량을 조사하기 위해서 APHA, AWWA에서 제시된 Standard methods 방법에 따라 SS(2540D), VSS(2540G)의 절차에 따라 측정된 농도 값의 변화를 분석하였다.

바이오 맴브렌인 실험에서 유입농도와 유출농도의 변화에서 유입농도와 제거농도가 높을수록 CO_2 생성농도는 증가하는 것으로 나타났다. 반응장치내에서 제거율의 증가에 따라 CO_2 농도가의 증가는 PDMS-바이오 맴브렌인 반응장치에서 생물학적인 분해율이 증가하였기 때문에 CO_2 생성량과 톨루엔 분해율과 직접 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 반응조내의 COD량은 공급되는 가스 부하량과 비례적이었고, PDMS 바이오-맴브렌인이 장착된 반응조에서 생물학적 분해가 실행된 속도를 평가하기 위해서 반응조내에 COD를 측정한 결과 톨루엔 농

도가 낮게 공급된 부하량의 조건에서 80-180 mg/l, 부하량이 높은 경우 350-560 mg/l정도로 나타났다.

SS는 반응조내에 미생물을 활성도를 나타낼 수 있는 유기물질의 양과 VSS는 반응조내의 휘발성물질을 농도를 나타낼 수 있는 함수로서 SS와 VSS비는 0.8에서 0.9정도를 유지하였다. 유기물질내 탄소량의 분석에서 반응조내에서 COD, SS나 VSS는 공급되어진 유입농도가 높은 경우 높게 나타났고, 톨루엔 제거량이 증가되는 경우 반응조내에 휘발성 성분의 농도가 분해되어 유기물질내 탄소량 중 VSS가 감소하는 것으로 나타났다.

5. 결 론

본 연구결과는 용해성물질과 용해성 낮은 성분의 혼합물을 주입하여 가스상 흐름의 특성인자로서 체류시간, 용적흐름량에 따라 제거율을 조사하였다.

혼합물에서 용해성 높은 메탄올의 경우는 바이오 맴브렌인의 공정에서 유입된 량이 1400 mg/h일 때 제거량이 21 %정도로 300 mg/h였다. 다른 한편으로 용해성 낮은 톨루엔의 최대 효율은 72 %까지 도달하였다. 난분해성 물질은 흡수단계에서 제거율이 제한적이었고, 바이오 맴브렌인의 투과와 생물학적 분해단계에 제거율이 높게 나타났다. 톨루엔과 제거량은 표면적 부하량이 $250 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 일 때 $174 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 정도로 나타났다. 톨루엔과 n-헥산이 혼합물의 측정결과에서 $250 \text{ mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 에서 효율이 가장 두드러지게 나타났고, 비용해성 성분인 톨루엔이나 n-헥산이 함유된 혼합물질은 표면부하량에 따라 제거율 감소는 완만하게 나타났다.

바이오 맴브렌인을 적용한 결과 부하량의 증가에 따라 제거율은 큰 변화가 없이 부하량에 민감하지 않고 효율적으로 적용됨을 볼 수 있었다.

용해성 성분 혼합에 따른 휘발성성분 가스의 제

거공정에서 용해성 성분이 함유된 경우가 전체 제거량이 높았지만, 톨루エン은 경우 용해성 높은 성분이 혼합되지 않은 혼합물이 제거율이 높게 나타났고, *n*-헥산의 경우는 PDMS-바이오 멤브レン인의 투과성과 생물학적 분해도가 낮기 때문에 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

생물학적 제거율의 관계를 나타내기 위해서 제거율의 증가에 따라 CO₂농도가의 증가는 바PDMS-바이오 멤브レン인의 반응장치에 미생물 분해율이 증가하였기 때문에 CO₂생성량과 톨루엔 분해율과 직접 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

톨루엔 제거량을 나타내기 위한 유기물질내 탄소량을 분석한 결과 COD, SS나 VSS는 공급되어진 유입농도가 높은 경우 높게 나타났고, 톨루엔 제거량이 증가되는 경우 VSS가 감소하는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 1) Cha, J. S., V. Malik, D. Bhaumik, R. Li and K. K. Sirkar, 1997, Removal of VOC from waste gas streams by permeation in a hollow fiber permeator, *J. Membr. Sci.*, 128, 195.
- 2) Feng, X., S. Sourirajan, F. Tezel, T. Matsuura and B. A. Fernand, 1993, Separation of volatile organic compound/nitrogen mixtures by polymeric membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 533.
- 3) Deshusses, A. M. and T. C. 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.
- 4) Robb, W. L., 1985, Thin silicone membrane-their permeation properties and some applications, Report No. 65-C-031, General electric Research and Development Center, New York, october, 85-87.
- 5) Baker, R. W., N. Yoshioka and J. M. Mohr, 1987, Separation of organic vapors from air, *J. Membrane Sci.*, 31, 259.
- 6) Ohlrogge, K., K. V. Peinemann, J. Wind and R. D. Behling, 1990, The separation of hydrocarbon vapors with membranes, *Sci. Technol.*, 25, 1375.
- 7) Ghosal, K. and B. D. Freeman, "Gas separation using polymer membranes" an overview, *Polym. Adv. Technol.*, 5, 673.
- 8) Chandak, M. V., Y. S. Lin, W. Ji and R. J. Higgins, 1998, Sorption and diffusion of volatile organic compounds in polydimethylsiloxane membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 165.
- 9) Bhaumik, D. and S. Majumdar, 2000, Pilot-plant and laboratory studies on vapour permeation removal of VOCs from waste gas using silicone-coated hollow-fibers, *J. Membrane Sci.*, 167, 107.
- 10) Matsumoto, K., K. Ishii, T. Kuroda, K. Inoue, and A. Iwama, 1991, Membrane process for organic vapor recovery from air, *Polym. J.*, 23, 491.
- 11) Freitos dos Santos, L. M. and A. G. Livingston, 1992, Extraction and biodegradation of a toxic volatile organic compound(1,2-dichloroethane) from waste-water in a membrane bioreactor, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 42, 421.
- 12) Bo, I. D. and H. Van Langenhove, 2002, Removal of dimethyl sulfide from waste air in a membrane bioreactor, *J. Heyman.*, 148, 281.
- 13) Bo, I. D., H. Van Langenhove and J. D. Keijser, 2002, Application of vapour phase calibration method for determination of sorption of gases and VOC in polydimethylsiloxane membranes, *J. of membrane science*, 209, 39-52.
- 14) Bo, I. D., H. Van Langenhove, P. Pruuost and I. Vandesteene, 2000, Oxygen supply and adhesion of monocultures in a membrane bioreactor, *MFLBER*, 65(3a), 63.
- 15) Attaway, H., C. H. Gooding and M. G. Schmidt, 2001, Biodegradation of BTEX vapors in a silicone membrane bioreactor system, *J. Indus. Microbiol. Biotechnol.*, 26, 316.
- 16) Kneifel, K. and K. Peinemann, 1992, Preparation of hollow fiber membranes from polyetherimide for gas separation, *J. Membrane Sci.*, 65, 295-307
- 17) Martin, R., 1999, Reinigung von Abluft mit schlecht wasserlöslichen Inhaltsstoffen im Biomembranreaktor, 612-70.
- 18) Detakta, 1995, Firmenschrift ueber Silicon-Produkte, Isolier-und Messtechnik GmbH & Co., Norderstedt, 1-2.
- 19) Mackay, D., W. Ying-Shiu and K. Chin-Ma, 1992, Handbook of physical-chemical properties and environmental fate organic chemicals,

PDMS-바이오 멤브レン을 이용한 용해성과 비용해성 휘발성유기화합물질의 가스 제거에 관한 연구

- Lewis Publishers, Inc., Chelsea, Michigan, 56-72.
- 20) Sabo, F., 1995, Grundlagen und Bauformen technischer Biofilter, Vortrag anlaesslich des Seminars, IFE Institut fuer angewandte Forschung und Entwicklung, Recklinghausen, 14.
- 21) Rautenbach, R., Th. Melin and A. Struck, 1997, Auslaegung von Membrankontaktoren fuer Gasabsorption, Proceedings Achener Membran Kolloquium, 527-530.