

## 역세척공정을 이용한 Trickle Bed Air Biofilter의 혼합VOCs 분해특성 및 물질수지 고찰

### Removal Characteristics and Mass Balance Analysis of Mixed VOCs in Trickle Bed Air Biofilter Using Backwashing Operation

김 대 근\* · George A. Sorial<sup>1)</sup>

서울산업대학교 환경공학과 <sup>1)</sup>신시내티대학교 토목환경공학과  
(2009년 7월 24일 접수, 2009년 9월 5일 수정, 2009년 10월 28일 채택)

Daekeun Kim\* and George A. Sorial<sup>1)</sup>

*Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology*

<sup>1)</sup>*Department of Civil & Environmental Engineering, University of Cincinnati, USA*

(Received 24 July 2009, revised 5 September 2009, accepted 28 October 2009)

#### Abstract

VOC mixture was fed to a trickle bed air biofilter (TBAB) with step-change in influent mixture concentrations from 50 ppmv to 1,000 ppmv, corresponding to loadings of 5.7 g/m<sup>3</sup>/hr to 114.1 g/m<sup>3</sup>/hr. VOC mixture was an equimolar ratio of two aromatic VOCs, i.e., toluene and styrene, and two oxygenated VOCs, i.e., methyl ethyl ketone (MEK) and methyl isobutyl ketone (MIBK). The TBAB system employed backwashing as biomass control. The experimental results showed that a critical loading rate for VOC mixture removal was determined to be about 60 g/m<sup>3</sup>/hr, and critical loading rates for individual VOCs in the mixture were different. Specifically, toluene content in the mixture played a major role in the biofilter overall performance. As VOC mixture was fed beyond the critical loading rate, reacclimation of the biofilter to reach the 99% removal efficiency following backwashing was delayed, which was a critical factor in the biofilter performance. In the mass balance analysis, 63.8% of the carbon equivalent in VOCs removal was used for CO<sub>2</sub> production during the experimental runs. The 82.6% nitrogen utilized in the biofilter was contributed to microbial cell synthesis. The obtained results were compared against consistently high efficient performance of TBAB for VOC mixture by employing backwashing as biomass control.

**Key words** : VOCs, Mixture, Biofilter, Trickle Bed Air Biofilter, Biodegradation

#### 1. 서 론

산업시설에서 대기 중으로 배출되는 휘발성유기화

합물 (Volatile organic compounds, VOCs)은 대표적인 유해대기오염물질이다 (Lee *et al.*, 2006). 배출되는 VOCs를 저감시키기 위한 기술 중 미생물을 이용한 생물학적 처리기법은 처리효율측면뿐만 아니라 환경성과 경제성 측면에서 우수한 장점을 가지고 있다

\*Corresponding author.

Tel : +82-(0)2-970-6606, E-mail : kimd@snut.ac.kr

(Deshusses, 1997; Devanny *et al.*, 1996). 바이오필터는 VOCs 처리를 위하여 고정화 담체에 부착 성장하는 미생물을 이용한 대표적인 생물학적 처리기법이며, 많은 연구와 실용화가 진행되어 왔다.

Trickle bed air biofilter (TBAB)는 완충용액과 영양물질이 함유된 액상이 반응기에 간헐적으로 공급되는 공정으로써, 기존 바이오필터와 비교하여 운전의 안정성이 향상된 미생물반응기이다. 특히 반응기 내 pH 및 압력, 영양물질의 농도 조절이 용이하여 미생물 생성 및 성장을 최적으로 유지시킬 수 있는 특징이 있다(Sorial *et al.*, 1998; Zhu *et al.*, 1998). 또한 TBAB는 바이오필터의 불안정한 운전효율과 관련이 있는 폐색(clogging)문제를 해결하기 위해 역세척(back-washing)공정을 도입하여 주기적으로 바이오매스를 조절함으로써, 반응기 운전 안정성을 확보함과 동시에 충전담체의 교환 없이 장기간 운전이 가능하다고 보고되고 있다(Kim *et al.*, 2005a, b; Cai *et al.*, 2004; Smith *et al.*, 1996).

그 동안 TBAB 연구는 단일 오염물질을 대상으로 하여 공기공급 형태 및 공기량, 영양물질 공급유량, 오염물질의 유입부하량, 공탑체류시간(Empty bed retention time)에 따른 반응기의 운전특성을 파악하여 왔다. 하지만 대부분의 산업시설에서 배출되는 VOCs는 단일물질이 아닌 여러 종류의 다양한 물질이 혼합되어 배출되고 있다(Lee *et al.*, 2006; Song 2006). 혼합 VOCs 처리를 위한 바이오필터 연구는 일부 연구자에 의해 진행되어 왔지만, TBAB에 대한 적용은 미비한 실정이다.

본 연구에서는 역세척공정을 적용한 TBAB을 상세히 소개하고, 친수성의 비균질탄화수소와 소수성의 방향족탄화수소가 혼합된 VOCs를 처리하고자 할 경우 TBAB의 운전특성을 평가하고자 하였다. TBAB 운전은 혼합VOCs를 유입기질로 하여 45일간 진행되었으며, 반응기 운전특성을 평가하기 위한 주된 방법은 다음과 같다. 첫째, TBAB 운전초기의 혼합VOCs 제거율을 분석하여 TBAB 운전초기 특성을 평가하였다. 둘째, 전체 운전기간 동안 TBAB의 혼합VOCs 분해능 및 개별VOCs 분해능을 비교하여, 전체적인 TBAB 운전 특성을 평가하였다. 셋째, 역세척공정을 적용한 운전특성을 평가하고자, 역세척 후 TBAB 재가동에 따른 오염물질 제거율 회복 특성을 평가하였다. 넷째, TBAB 운전기간 동안 유입·유출하는 탄소와 질소성

분의 양적 관계를 분석하여 반응기의 물질수지 특성을 추정하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 실험장치

본 연구에서는 실험실 규모 TBAB 반응기를 제작하여 운전하였으며, 실험장치는 그림 1과 같다. 반응기는 총 7기의 유리재질 실린더(Ace Glass Inc., Vineland, NJ)로 구성되었으며, 실린더 내부반경은 76 mm, 전체 높이는 130 cm로 총 부피가  $5.89 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 인 밀폐형 반응기로 제작되었다. 바이오필터 상부공간(head space)는 VOCs 유입조건을 유지시키고자 충분한 높이(60 cm)로 설계되었으며, 유입 오염물질과 영양물질을 공급할 수 있는 노즐을 장착하였다. 하단부의 공간은 처리된 공기와 처리수가 배출될 수 있도록 설계되었다. 각각의 실린더 반응기는 시료를 채취할 수 있는 시료채취구를 장착하였다. 바이오필터는 20°C로 유지되는 항온실에서 운전되었으며, 공기와 영양염류는 하향류식으로 공급되었다.

바이오필터 충전물질은 무기질 구조토류의 담체(Celite® 6 mm R-635 Bio-Catalyst Carrier, Celite Corp.

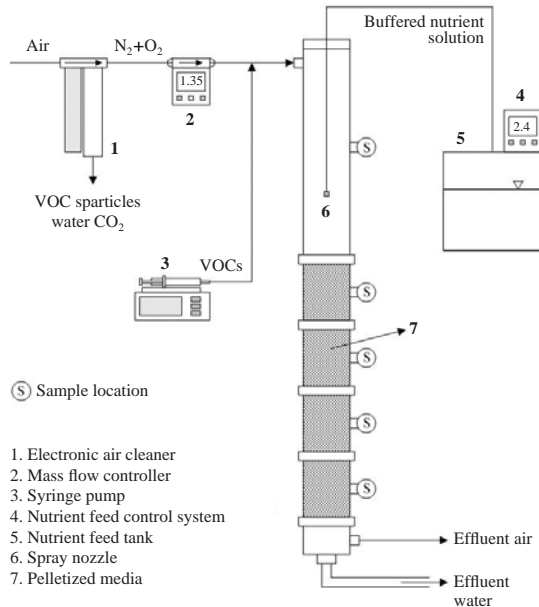


Fig. 1. Schematic diagram for lab-scale TBAB system.

Lompoc, CA)를 사용하여, 바이오필터 깊이 60cm까지 충전시켰다. 충전담체는 직경 0.635 cm, 길이 0.64 cm의 다공질 원통구조이며, 표면적 11.9 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>과 겉보기 밀도 0.62 g/cm<sup>3</sup>를 지녔다.

실험에 사용된 공기는 가스생성기(Balston FTIR purge gas generator, Paker Hannifin Co., Tewksbury, MA)를 통해 반응기에 공급되었으며, 공급 전에 수분, 이산화탄소, 기타 오염물질을 제거하였다. 공기의 유속은 가스유량계(MKS model 247C four-channel read-out mass flow controller, Andover, Mass)을 이용하여 1.35 L/min으로 조절되었다. 이 때 공담체유시간(Empty bed retention time)은 2.02분이었다.

액상의 휘발성 유기화합물은 실린지 펌프(Harvard Apparatus, model NP 70-2208, Holliston, MA)를 이용하여 공기흐름 중에 직접 주입하였다. 액상의 유기화합물은 공기흐름 중에서 기화된 후, 반응기 상부공간에서 공기와 혼합되도록 하였다. 따라서 반응기 상부 공간에서 채취하여 측정된 유입농도는 설정농도의 ± 5.1% 오차범위 이내로 유지되었다.

영양물질을 함유한 완충용액을 액체유량계(Danaher Controls, Eagle Signal Model MX1902, Gurnee, IN)를 이용하여 유속 2.4 L/d으로 반응기에 재순환 없이 공급하였다. 영양물질은 질소·인 등의 다량영양소 물질과 비타민 등의 미량영양소 물질을 포함하며(표 1 참고), 질소와 인의 공급비율을 유입된 VOCs 기질의 COD 환산값을 기준으로 100:2:0.5(COD:N:P)로 유지되도록 하였다. 완충용액의 pH는 NaHCO<sub>3</sub>을 이용하여 7.5~8.0이 유지하였다.

2.2 실험조건

실험대상물질은 4종의 VOCs를 동일한 물 비로 균일하게 혼합한 VOCs이며, 소수성 방향족탄화수소인 toluene과 styrene, 친수성 비균질탄화수소인 methyl butyl ketone (MEK)과 methyl isobutyl ketone (MIBK)이 선정되었다. 혼합VOCs의 반응기 유입농도는 초기 50 ppmv에서 100 ppmv, 250 ppmv, 500 ppmv, 1,000 ppmv 까지 순차적으로 높여 실험에 적용하였다. 또한 혼합 VOCs 유입부하량은 5.7 g/m<sup>3</sup> h, 11.4 g/m<sup>3</sup> h, 28.5 g/m<sup>3</sup> h, 57.1 g/m<sup>3</sup> h, 114.1 g/m<sup>3</sup> h로 단계적으로 설정되었다. 바이오필터는 45일간 연속적으로 운전되었다.

바이오필터 충전담체는 도시하수처리장 2차침전조(Millcreek wastewater treatment plant, Cincinnati, USA)

Table 1. Composition of the various components in the buffered nutrient solution.

Component	Chemical compound	Concentration (mg/L)
B <sup>3+</sup>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	0.0019
Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.2699
Co <sup>2+</sup>	CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.0104
Cu <sup>2+</sup>	CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.0113
Fe <sup>3+</sup>	FeCl <sub>3</sub>	0.0159
K <sup>+</sup>	KHSO <sub>4</sub>	1.7427
Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.4338
Mn <sup>2+</sup>	MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	0.0194
Cl <sup>-</sup>	- <sup>a</sup>	1.8512
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	KHSO <sub>4</sub>	4.28
Mo <sup>6+</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	0.0167
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		0.0027
Zn <sup>2+</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	0.0232
Na <sup>+</sup>	- <sup>b</sup>	- <sup>c</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaNO <sub>3</sub>	- <sup>c</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	- <sup>c</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaHCO <sub>3</sub>	- <sup>d</sup>
p-Aminobenzoic acid	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	0.0011
Biotin	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	0.0004
Cyanocobalamin (B12)	C <sub>63</sub> H <sub>88</sub> CoN <sub>14</sub> O <sub>14</sub> P <sup>-</sup>	0.00002
Folic acid	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub>	0.0004
Nicotinic acid	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0.0011
Panthenic acid.	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> CaN <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	0.0011
Pyridoxine hydrochloride	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>3</sub>	0.0023
Riboflavin	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	0.0011
Thiamin hydrochloride	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> OS	0.0011
Thioctic acid	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	0.0011

<sup>a</sup>supplied as CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub>,

<sup>b</sup>supplied as NaNO<sub>3</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, NaHCO<sub>3</sub>

<sup>c</sup>flexible as VOCs loading rate: COD/N=50:1; N/P=4:1

<sup>d</sup>flexible to control pH of 7.5~8.0

에서 채취한 슬러지의 상등수의 호기성 혼합미생물군을 식중하였다. 식중된 충전담체는 VOCs (tolene, styrene, MEK, MIBK)를 단일기질로 교차 유입시킨 바이오필터 운전 180일 이상 사용되었고(Cai *et al.*, 2006), 사용된 충전담체는 본 연구 개시 이전에 완충용액으로 약하게 세척하여 반응기에 재충전하였다.

본 연구에서는 과성장된 바이오매스에 의한 충전담체의 공극폐색을 방지하기 위하여 역세척을 주기적으로 실시하였다. 역세척에 사용된 역세척액은 바이오필터 운전 180일 이전에 적용된 완충용액과 동일한 방법으로 제조되어 사용되었다. 역세척은 별도로 제작된 역세척장치(그림 2)와 바이오필터를 연결하여 완충용액을 순환시키는 공정이며, 수압과 유동된 충전담체간의 마찰

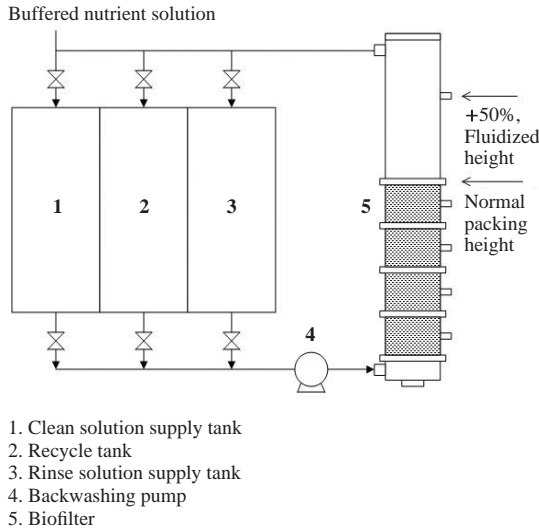


Fig. 2. Schematic diagram for backwashing system.

로 인하여 담체표면에 축적된 바이오매스를 씻어내는 방법이다. 역세척 절차는 그림 2에서 볼 수 있듯이, 우선 18L의 완충용액으로 반응기 내의 담체를 1시간 동안 세척시킨 후, 동일 용액으로 한차례 더 헹구어 주었다. 이 때 바이오필터 내 충전물의 유동높이 (Fluidized height)는 충전높이보다 약 50% 더 높게 유지시킴으로써, 원활한 바이오매스 탈리가 가능하도록 하였다. 이 방법은 반응기의 바이오매스 누적에 따른 압력저하를 사전에 방지하는 효과가 있는 것으로 보고되었다 (Kim *et al.*, 2005a, b; Sorial *et al.*, 1998; Zhu *et al.*, 1998; Smith *et al.*, 1996). 바이오필터 운전기간 중 역세척 주기와 지속시간은 1주일에 1회 1시간이었다.

### 2. 3 분석방법

가스시료는 각 반응기의 시료채취구에서 gas-tight syringes를 이용하여 채취하였다. 가스시료의 유기물질 농도분석은 flame ionization detector가 장착된 가스 크로마토그래피 (HP5890, Series II, Hewlett Packard, Palo Alto, CA)를 이용하여 실시되었으며, CO<sub>2</sub> 농도는 thermal conductivity detector가 장착된 가스 크로마토그래피 (GC HP5890, Series II, Hewlett Packard, Palo Alto, CA)를 이용하여 분석하였다.

유입 · 유출구에서 채취된 액체시료와 역세척 후 발생된 역세척액을 대상으로는 질산염 (nitrate), 용존

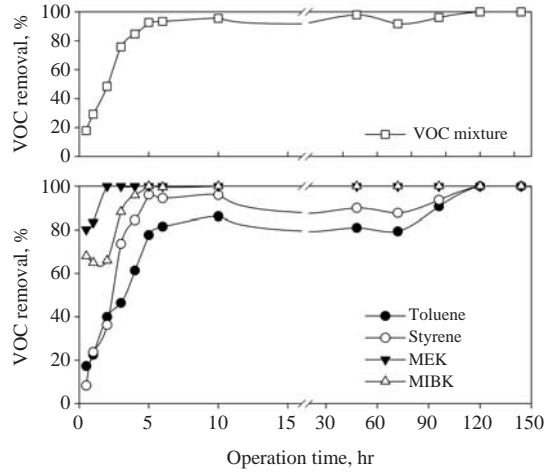


Fig. 3. Initial performance of TBAB system with respect to percent VOCs removal (VOCs inlet concentration=50 ppmv with an equal molar ratio of the four VOCs; VOCs inlet loading rate=5.7 g/m<sup>3</sup> hr).

총탄소 (dissolved total carbon, TC), 용존 무기탄소 (dissolved inorganic carbon, IC), 휘발성 부유물질 (volatile suspended solids, VSS)의 농도를 각각 분석하였다. 질산염은 UV spectrophotometer (UVmini 1240 UV-Vis spectrophotometer, Shimadzu Corp., Tokyo, Japan), TC와 IC는 TOC analyzer (Shimadzu TOC 5000, Shimadzu Corp., Tokyo, Japan)를 이용하여 분석하였다. 시료는 분석 전에 0.45 μm nylon filter을 이용하여 여과하였다. VSS는 Standard Methods 2540G (APHA/AWWA/APCF, 1998)에 준하여 분석되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1 운전초기 특성

그림 3은 TBAB 운전초기(150시간)의 혼합VOCs의 제거율 특성을 보여주고 있다. 운전초기의 혼합VOCs 유입농도와 유입부하량은 각각 50 ppmv와 5.7 g/m<sup>3</sup> hr 이었으며, 개별VOC는 동일한 몰비로 혼합되어 바이오필터의 기질로 유입되었다. 개별VOC가 99% 이상의 제거율을 보이는 데 필요한 시간은 방향족탄화수소인 toluene과 styrene의 경우에는 120시간이었으며, 이에 반해 비균질탄화수소인 MEK와 MIBK의 경우에는 5시간 이내였다. 또한 전체 제거효율이 99% 이

상에 도달하기 위해서는 120시간이 필요하였다. 도시 하수슬러지로 미생물을 접종시킨 후 동일한 반응기에서 단일기질의 VOC를 처리를 실험한 사전연구에서 styrene의 초기순응기간은 약 50일 이상 (Kim *et al.*, 2005)이었으며, MEK의 초기순응기간은 약 15일 이상을 보였다 (Cai *et al.*, 2004). Moe and Qi (2005)는 혼합VOCs 처리를 위한 바이오필터 실험에서 비균질 탄화수소인 acetone와 MEK은 방향족 탄화수소인 toluene와 ethylbenzene, p-xylene와 비교하여 초기순응에 유리하다고 보고하였다. Mohseni and Allen (1999)은 혼합VOCs에 존재하는 개별물질은 친수성물질과 소수성물질로 분류하여 바이오필터 내 생물학적 분해특성을 평가하였다. 이들의 연구에 의하면, methanol과 같은 친수성물질은 초기순응에 도달하는 시간이 수시간인 반면에,  $\alpha$ -pinene과 같은 소수성물질은 10일 정도의 초기순응시간이 필요하였다. 따라서 본 연구의 실험 대상물질인 비균질탄화수소는 방향족탄화수소에 비교하여 미생물 이용에 유리한 사슬 모양의 분자구조를 가지고 있고, 물질전달이 쉬운 친수성 물질이기 때문에 초기순응기간이 상대적으로 짧았던 것으로 판단된다.

개별유기물질의 독성을 판단할 수 있는 EC<sub>50</sub> (Half maximal effective concentration, 반수영양농도)값을 이용하여 혼합VOCs의 개별물질을 비교하여 보면, 비균질탄화수소인 MEK와 MIBK의 EC<sub>50</sub>는 각각 3.426 mg/L와 80 mg/L이고 방향족탄화수소인 toluene과 styrene의 EC<sub>50</sub>는 각각 23 mg/L와 5.5 mg/L이다 (Kaiser and Devillers 1994). 이는 비균질탄화수소가 미생물에 대한 독성이 상대적으로 약다는 것으로 보여주고 있다. 미생물이 변이에 관한 Cai *et al.* (2006)의 연구에 의하면, TBAB의 운전 중 유입기질의 종류를 변화시킬 경우에 미생물 우점종은 점차적으로 변하지만, 이전 유입기질에서 우점종으로 존재하던 미생물종은 사라지지 않고 지속적으로 존재하는 것으로 보고하고 있다. 따라서 본 연구에서 사용된 충전담체가 비록 단일기질 VOC에 순응된 미생물군을 포함하고 있었지만, 혼합VOCs 분해에 필요한 초기순응시간을 상당시간 단축시킬 수 있는 효과를 보였던 것으로 판단된다.

### 3. 2 TBAB의 VOCs 분해능

바이오필터에서 VOCs의 분해능은 반응기 내 물질

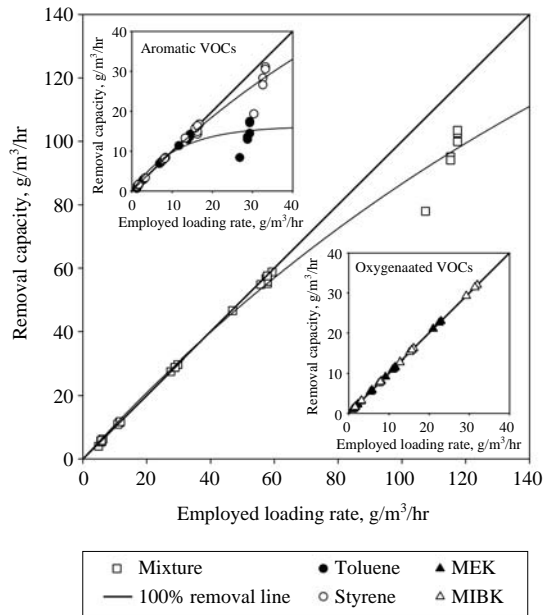


Fig. 4. VOCs removal capacity with respect to their loading rate.

의 흡·탈착, 용해, 산소의 물질전달과 관련된 생물학적 이용가능성 (bioavailability), 충전물질, 영양물질 공급여부, pH와 온도를 포함한 환경조건, 미생물 군집 특성 등이 복합적으로 작용하여 결정된다 (Shareefdeen and Singh, 2005; Lu *et al.*, 2002; Deshusses, 1997; Sorial *et al.*, 1995). 본 연구에서는 반응기의 VOCs 분해능을 평가하고자 실험적으로 확인되는 VOCs 제거효율을 이용하여 해석하고자 하였다.

그림 4는 유입기질의 부하량에 따른 개별VOC와 혼합VOCs의 분해능을 보여주고 있으며, 반응기의 VOCs 분해능을 비교하기 위하여 임계부하량 (critical loading rate)을 이용하였다. 임계부하량은 유입물질의 제거효율이 99% 이상에 도달할 수 있는 최대유입부하량을 의미한다. 본 연구에 적용된 TBAB 반응기의 혼합VOCs에 대한 임계부하량은 약 60 g/m<sup>3</sup>hr이었다. 개별물질인 toluene과 styrene의 임계부하량은 각각 약 14 g/m<sup>3</sup>hr와 17 g/m<sup>3</sup>hr이었다. 동일 반응기에서 단일기질을 실험한 연구결과에서는 toluene과 styrene의 임계부하량은 각각 46.9 g/m<sup>3</sup>hr와 25.8 g/m<sup>3</sup>hr이었다 (Kim *et al.*, 2005a, b). 일반적으로 혼합VOCs의 개별물질 상호간 작용에 따라 VOCs 분해에 저해를

가져올 수 있다(Song 2006; Hwang *et al.*, 2003). 따라서 주어진 결과로 유추해 볼 때 toluene이 혼합VOCs 내의 다른 물질에 의한 기질저해 영향을 비교적 많이 받는다는 것으로 판단된다. 비균질탄화수소인 MEK와 MIBK는 주어진 유입부하량에서 임계부하량을 확인할 수 없었지만, 상대적으로 친수성에 해당하는 물질인 두 유입물질은 기질저해 현상을 상대적으로 적게 받는 것으로 판단되었다. 또한 TBAB 반응기는 담체표면을 액상상태로 유지시켜 친수성 물질 분해에 효과적이기 때문에 이러한 반응기 특성이 개별물질간 분해 차이의 원인이 될 수 있다.

### 3.3 역세척공정 이후의 TBAB 운전특성

TBAB는 반응기 내 바이오매스량을 조절하기 위하여 역세척공정을 도입하였다. 역세척은 완충용액을 이용하여 담체에 부착되어 있는 바이오매스를 일시적으로 세척하는 공정이기 때문에 역세척공정 이후 TBAB를 재가동할 경우 운전특성을 파악하는 것이 매우 중요하다. 그림 5는 주어진 유입부하량에서 역세척공정 이후 VOCs 제거효율의 회복 정도를 보여주고 있다. 친수성 물질인 MEK와 MIBK는 유입부하량에 상관없이 VOCs 제거효율이 빠르게 회복되었음을 확인할 수 있으며, TBAB 재가동 이후 30분 내에 제거효율 99% 이상에 도달하였다. 하지만 소수성 물질인 toluene과 styrene의 제거효율 회복시간은 유입부하량에 영향을 받으며, 특히 toluene의 경우에 현저한 상관관계를 보였다. 혼합VOCs에 대한 TBAB의 임계부하량(약  $60 \text{ g/m}^3 \text{ hr}$ ) 이하에서 styrene 경우에는 제거효율이 99% 이상에 도달하는데 약 100분이 걸렸으며, toluene은 300분 정도의 회복시간이 필요하였다. 임계부하량을 초과하여 유입될 경우에는 300분이 경과한 이후에도 toluene과 styrene은 각각 50%와 70% 정도의 제거효율을 보였다.

바이오필터 반응기 내 바이오매스량과 분포를 실험한 연구결과에서 바이오매스는 기질이 유입되는 부분에서 과량 분포하는 경향을 보이며, 역세척공정은 바이오매스를 반응기 내에 일정하게 분포시키는 역할을 한다(Kim and Sorial, 2007). 또한 toluene를 단일 유입기질로 적용한 실험에서는 반응기에 축적된 약 35%의 바이오매스(휘발성 고형물기준)가 역세척을 통하여 제거되는 것으로 해석되었다(Kim and Sorial, 2007). 이 결과를 종합하여 보면 유입기질을 임계부하

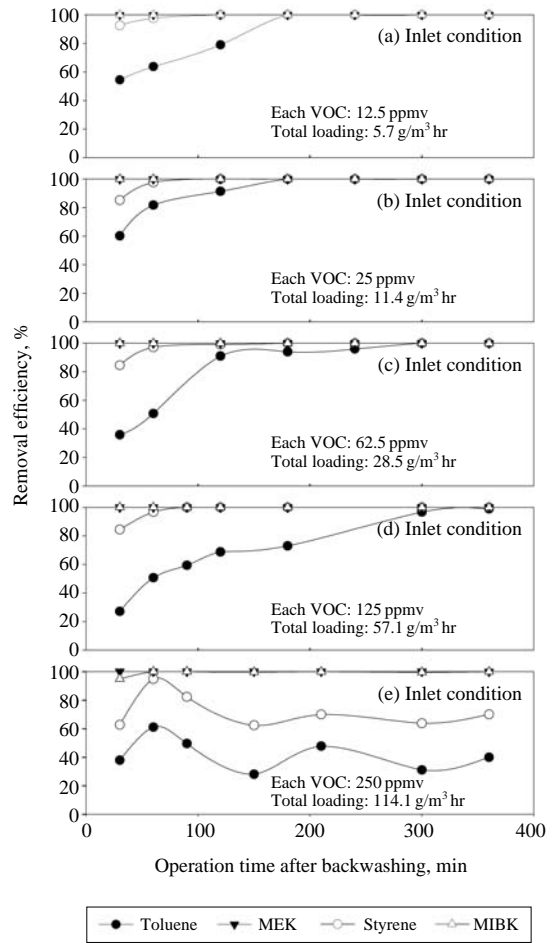


Fig. 5. Effluent response corresponding to the backwashing for different VOCs loadings.

량 이하로 유입시킨다면 역세척공정을 적용한 TBAB는 혼합VOCs에서도 매우 유용한 처리공정이라고 할 수 있다. 또한 toluene을 비롯한 소수성 물질은 기질저해영향과 기질의 액상과 기상간의 물질전달의 한계, 그리고 반응기 미생물에 미치는 독성의 영향 등에 인한 복합적인 요인으로 낮은 제거효율을 보이지만, 개별물질의 임계부하량 이하로 적용할 경우에는 전체 운전효율에 미치는 영향은 작을 것으로 판단된다.

### 3.4 물질수지

일반적으로 물질수지는 반응기로 유입되는 물질과

**Table 2. Carbon recovery during the experimental run with media backwashing.**

Description	Experimental observation					Unaccounted carbon
	CO <sub>2</sub> in effluent gas	IC in effluent liquid	TOC in effluent liquid	VSS in effluent liquid	Biomass washed out through backwashing	
Carbon recovery <sup>a</sup>	C <sub>a</sub>	C <sub>b</sub>	C <sub>c</sub>	C <sub>d</sub>	C <sub>e</sub>	C <sub>unaccounted</sub>
%	63.8	0.3	2.9	0.3	22.5	10.2

<sup>a</sup>Carbon recovery:  $C_{VOC\ removed} = C_a(CO_2\ in\ effluent\ gas) + C_b(Inorganic\ carbon\ in\ effluent\ liquid) + C_c(Total\ organic\ carbon\ in\ effluent\ liquid) + C_d(VSS\ in\ effluent\ liquid) + C_e(VSS\ washed\ out\ through\ backwashing) + C_{biomass\ retained\ in\ the\ reactor}$   
 A typical cellular composition for a heterogeneous microorganism is represented as C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N.

**Table 3. Nitrogen recovery during the experimental run with media backwashing.**

Description	Experimental observation			Unaccounted nitrogen
	VSS in effluent liquid	VSS washed out through backwashing	Biomass retained in the reactor <sup>b</sup>	
Nitrogen recovery <sup>a</sup>	N <sub>a</sub>	N <sub>b</sub>	N <sub>c</sub>	N <sub>unaccounted</sub>
%	0.7	56.5	25.4	17.4

<sup>a</sup>Nitrogen recovery:  $N_{nitrogen\ utilized} = N_{nitrogen\ used\ for\ biomass\ growth} + N_{nitrogen\ served\ as\ electron\ acceptor}$   
 $N_{nitrogen\ used\ for\ biomass\ growth} = N_a(VSS\ in\ effluent\ liquid) + N_b(VSS\ washed\ out\ through\ back\ washing) + N_c(biomass\ retained\ in\ the\ reactor)$   
 A typical cellular composition for a heterogeneous microorganism is represented as C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N.

<sup>b</sup>Estimated from C<sub>unaccounted</sub> in Table 2 in an assumption that the carbon unaccounted in the experiment is equal to the carbon retained in the reactor.

유출되는 물질의 양적 관계를 분석하여 반응기의 특성을 파악할 수 있는 매우 유용한 방법이다. 본 연구에서는 반응기로 유입·유출하는 탄소성분과 질소성분의 물질수지를 해석하였다.

표 2에 실험측정 값을 기초로 분석된 물질수지를 탄소회수율(carbon recovery)로 표현하여 정리하였다. 전체 운전기간 동안 반응기에서 제거된 혼합VOCs를 탄소 값으로 환산하였을 때, 전체 탄소제거량의 63.8%가 반응기 유출가스의 CO<sub>2</sub> 분석으로 회수되었다. 이는 반응기에서 생성·성장한 미생물의 호흡에서 기인한 것으로 판단된다. 또한 유출수 내 VSS 분석과 역세척공정 중 유출된 VSS 분석을 통해 바이오매스에 의한 탄소회수율을 해석하였다. 유출수를 통해 반응기 외부로 배출되는 바이오매스는 전체 탄소제거량의 0.3%에 해당하였으며, 이는 반응기 충전담체에 의해 거의 탈리되지 않고 반응기 내에 축적되었음을 보여준다. 하지만 역세척을 통하여 반응기 내 축적된 바이오매스는 주기적으로 제거되었으며, 역세척에 의한 바이오매스 탄소회수율은 22.5%에 해당하였다. 한편 유출수의 무기탄소(inorganic carbon)와 총유기탄소(total organic carbon)에 의한 탄소회수율은 각각 0.3%와 2.9%이었다. 이 중 무기탄소는 반응

기에 공급되는 완충용액의 무기탄소성분(표 1)과 미생물호흡에 의해서 발생하는 CO<sub>2</sub>의 용해에 의해 기인할 수 있지만, 전체 탄소회수율에 미치는 영향은 극히 미비하다고 볼 수 있다. 총유기탄소의 예측 가능한 발생경로는 유입되는 혼합VOCs가 액상 용해되어 유출되는 경우이지만, 이 또한 전체 탄소회수율에 미치는 영향은 크지 않았다. 표 2의 물질수지 해석에서 발생경로를 파악하지 못한 탄소회수율은 10.2%이었다. 이는 실험분석의 오차에 의해 일부 기인될 수 있지만, 반응기 충전담체에 부착되어 역세척으로도 제거되지 않고 남아있는 바이오매스가 주된 원인으로 판단된다.

표 3은 반응기의 질소성분 물질수지를 보여주고 있으며, 질소가 사용될 수 있는 경로를 추적함으로써 반응기특성을 파악하고자 하였다. 질소는 반응기에 질산염 형태로 유일하게 공급되었으며, 미생물세포물질 형성에 이용되거나 전자수용체로 이용될 수 있다. 표 3에서 볼 수 있듯이, 소비된 질소의 82.6%(표 3의 N<sub>a</sub>, N<sub>b</sub>, N<sub>c</sub>의 합)가 미생물세포물질 형성에 이용된 것으로 분석되었다. 또한 사용경로를 알 수 없는 질소회수율 17.4%는 산소를 대신한 전자수용체로 이용되었을 것으로 유추할 수 있다. 표 2에서 볼 수 있듯이, TBAB 운전기간 동안 반응기에 지속적으로 축적된

바이오매스는 호기성 반응조건에서 전자수용체인 산소의 물질전달에 한계를 초래할 수 있으며, 탈질소반응과 탈질미생물의 성장을 가능하게 했을 것으로 판단된다. 이는 다른 연구자의 연구결과에서도 확인된 바 있다(du Plessis *et al.*, 1998; Zhu *et al.*, 1998). 따라서 TBAB반응기에서 소비된 질소의 대부분은 미생물세포물질 형성에 사용되었지만, 호기성 운전조건에 불구하고 일부 질소는 탈질소반응에 이용된 것으로 판단된다. 하지만 역세척공정에 의한 적극적인 바이오매스 조절이 가능하다는 측면에서 이러한 탈질현상이 전체 반응기 운전효율에 미친 영향은 적을 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 4종의 방향족 탄화수소(소수성) 및 비균질탄화수소(친수성)를 혼합한 VOCs를 처리하기 위하여 역세척공정을 적용한 TBAB 반응기를 적용하였다. 실험분석을 통해 도출된 TBAB 운전특성은 다음과 같다.

(1) 물질전달에 유리한 친수성 물질인 MEK와 MIBK이 상대적으로 짧은 초기 순응시간을 보였다.

(2) TBAB의 혼합VOCs 임계부하용량은 약 60 g/m<sup>3</sup>hr이었다. 또한 개별 물질 측면에서 보면 toluene이 기질저해 영향이 가장 컸으며, 이에 따른 TBAB의 toluene에 대한 임계부하용량이 가장 작았다.

(3) 바이오매스 조절을 위한 역세척공정 후 TBAB 운전효율 회복에 필요한 시간은 유입부하량이 클수록 길었으며, 특히 소수성물질인 toluene와 styrene에서 그 현상이 현저하였다. 하지만 임계부하량 이하에서 적용할 경우에는 전체 운전효율에 미치는 영향은 작았다.

(4) 물질수지 분석에서 유입탄소성분의 63.8%는 미생물호흡작용에 의해 소비되었으며, 나머지는 미생물세포물질 형성에 이용된 것으로 판단된다. 또한 일부 탄소성분은 유출수를 통해 반응기 밖으로 배출되었지만 전체 물질수지에 미치는 영향을 작았고, TBAB 운전효율에 미치는 영향도 작을 것으로 판단된다. 반응기에서 소비된 질소의 82.6%는 미생물세포물질 형성에 사용된 것으로 분석되었으며, 일부 질소는 탈질소반응에 사용된 것으로 유추된다.

(5) 이상의 결과를 종합하여 보면, TBAB는 혼합 VOCs를 안정적으로 처리하였으며, 역세척법을 적용하여 반응기 바이오매스를 조절할 경우에는 고농도 혼합VOCs의 장기간 운전에도 매우 유용할 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

- Cai, Z., D. Kim, and G.A. Sorial (2004) Evaluation of trickle bed air biofilter performance for MEK removal, *J. Hazard. Mater.*, 114(1-3), 153-158.
- Cai, Z., D. Kim, G.A. Sorial, P. Saikaly, M.M. Zein, and D.B. Oerther (2006) Performance and microbial diversity of trickle-bed air biofilter under interchanging contaminants, *Eng. Life Sci.*, 6(1), 37-42.
- de Plessis, C.A., K.A. Kinney, E.D. Schroeder, D.P.Y. Chang, and K.M. Scow (1998) Denitrification and nitric oxide reduction in an aerobic toluene treating biofilter, *Biotechnol. Bioeng.*, 58(4), 408-415.
- Deshusses, M.A. (1997) Biological waste air treatment in biofilters, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 8(3), 335-339.
- Deviny, J.S., M.A. Deshusses, and T.S. Webster (1996) Biofiltration for air pollution control, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Hwang, S.C., C.M. Lee, H.C. Lee, and H.F. Pua (2003) Biofiltration of waste gases containing both ethylacetate and toluene using different combination of bacterial cultures, *J. Biotechnol.*, 105(1-2), 83-94.
- Kaiser, K.L.E. and J. Devillers (1994) Ecotoxicity of chemicals to photobacterium phosphoreum, Gordon and Breach Science Publishers., Yverdon, Switzerland, Langhorne, PA.
- Kim, D., Z. Cai, and G.A. Sorial (2005) Evaluation of trickle bed air biofilter performance under periodic stressed operating conditions as a function of styrene loading, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 55(2), 200-209.
- Kim, D., Z. Cai, and G.A. Sorial (2005) Behavior of trickle bed air biofilter for toluene removal: effect of non-use periods, *Environ. Prog.*, 24(2), 155-161.
- Kim, D. and G.A. Sorial (2007) Role of biological activity and biomass distribution in air biofilter performance, *Chemosphere*, 66(9), 1758-1764.
- Lee, W.K., H.J. Ban, Y. Sunwoo, and D.G. Kim (2006) Status of VOCs emission and its reduction method, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 28(11), 1105-1111.
- Lu, C., M.R. Lin, and C. Chu (2002) Effects of pH, moisture,



- and flow pattern on trickle-bed air biofilter performance for BTEX removal, *Adv. Environ. Res.*, 6(2), 99-106.
- Moe, W.M. and B. Qi (2005) Biofilter treatment of volatile organic compound emissions from reformulated paint: complex mixtures, intermittent operation, and start up, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 55(7) 950-960.
- Mohseni, M. and D.G. Allen (1999) Transient performance of biofilters treating mixtures of hydrophilic and hydrophobic volatile organic compounds, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 49(12), 1434-1441.
- Shareefdeen, Z. and A. Singh (2005) *Biotechnology for odor and air pollution control*, Springer, New York.
- Smith, F.L., G.A. Sorial, M.T. Suidan, A.W. Breen, P. Biswas, and R.C. Brenner (1996) Development of two biomass control strategies for extended, stable operation of highly efficient biofilters with high toluene loadings, *Environ. Sci. Technol.*, 30(5), 1744-1751.
- Song, J.H. (2006) Biological removal of a VOC mixture in a two-stage bioreactor, *Korean J. of Atmos. Environ.*, 22(6), 758-766. (in Korean with English abstract)
- Sorial, G.A., F.L. Smith, M.T. Suidan, P. Biswas, and R.C. Brenner (1995) Evaluation of trickle bed air biofilter media for toluene removal, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 45(10) 801-810.
- Sorial, G.A., F.L. Smith, M.T. Suidan, A. Pandit, P. Biswas, and R.C. Brenner (1998) Evaluation of trickle bed air biofilter performance for styrene removal, *Water Resear.*, 32(5), 1593-1603.
- Zhu, X.Q., C. Alonso, M.T. Suidan, H.W. Cao, B.J. Kim, and B.R. Kim (1998) The effect of liquid phase on VOC removal in trickle bed biofilters, *Water Sci. Technol.*, 38(3), 315-322.