

에탄올을 함유한 폐가스에 대한 바이오필터의 처리거동

홍수현, 임무현¹, 임광희*
 대구대학교 화학공학과, ¹식품공학과
 (khlm@daegu.ac.kr*)

Transient behavior of biofilter on the treatment of waste-air containing ethanol

Soo-Hyeun Hong, Moo-Hyun Yim¹, Kwang-Hee Lim*
 Department of Chemical Engineering and ¹Food Engineering, Daegu University
 (khlm@daegu.ac.kr*)

1. 서론

미국의 EPA에서는 특정유해물질(priority pollutants)로서 톨루엔과 TCE (trichloroethylene) (이상 aromatic 탄화수소) 등을 포함한 129개의 유기화합물을 선정하여 관리하여 오고 있으며[1] 국내에서는 '95년에 대기환경보전법에 "휘발성 유기화합물 및 악취물질의 규제"에 관한 조항을 설치하였고 '98년 5월의 개정안에 대상물질선정 및 배출허용기준을 강화하여 VOC 및 악취를 규제하고 있고 1999년 3월 31일 환경부고시 제 1999-45호로서 고시된 "휘발성 유기화합물질 배출시설의 종류, 시설의 규모, 배출 억제, 방지 시설의 설치등에 관한 규정"에서 주유소 등을 포함한 배출시설에서 배출억제, 방지 시설의 설치를 환경부 고시일로부터 의무화하였다(단 유기용제 및 페인트업 및 자동차 정비 시설의 경우는 2000년 12월 31일 까지). 또한 2000년에 특별규제대상으로 메타놀, 에틸알콜, 부탄, 휘발유 및 TCE 등 31종의 VOC를 지정하였다. 따라서 국내에서도 산업체 작업환경 및 국민건강에 해로운 산업체 및 공공시설물에서 배출되는 폐가스의 VOC 처리를 통한 대기환경보전에 대한 관심이 지속적으로 지대해지고 있고 전술한 대기 및 수질오염원의 총량 규제실시가 요구됨에 따라 용제를 회수하기에는 경제성이 없는 희박 폐가스의 처리가 불가피해졌다. 이와 같이 낮은 농도의 생분해성 휘발성 유기물을 포함하고 있는 다량의 공기를 처리하는 데 있어서 바이오 필터 기술은 경제성에 있어 더욱 큰 이점이 있어 경제적인 해결책을 제시하고 있다.[2, 3] 이번 연구에서는 바이오필터에서 에탄올 포함한 폐가스의 제거거동을 관찰하고 향후에 관련한 프로세스 럼핑 모델을 개발하고자 한다.[4, 5, 6]

2. 실험

2.1 바이오필터 시스템의 구성

여러가지 단계에서 친수성인 에탄올의 inlet load량과 농도를 변화시켜서 에탄올의 시간에 따른 바이오필터에서의 처리추이를 관찰하기 위하여 바이오필터 실험(B)을 수행하였다. 실험의 수행을 위하여 아크릴을 소재로 한 바이오필터를 downflow방식으로 운전하기 위하여 반응기를 제작하였다. 당 바이오필터 실험은 광촉매와 바이오필터 hybrid 시스템에서 에탄올의 처리효율의 비교를 위한 control으로서 4개의 sampling port를 각각 설치하여, 각 port의 바이오필터 높이에서의 폐가스의 처리분석을 하였다. 바이오필터는 담체를 바이오필터 상부관 및 하부관에 18cm 및 20cm 각각의 높이로 채워 넣어서 바이오필터의 총 유효높이는 38cm로 하였다. 바이오필터에는 평균지름(Dp)이 3mm인 입상 활성탄(GAC)과 0.6mm인 compost의 각각을 같은 부피로 혼합한 담체를 사용하였다. 바이오필터 시스템에 대한 공정도를 그림 1과 같이 나타내었다.

Table.1 Theoretical values of operating condition from each stage of biofilter

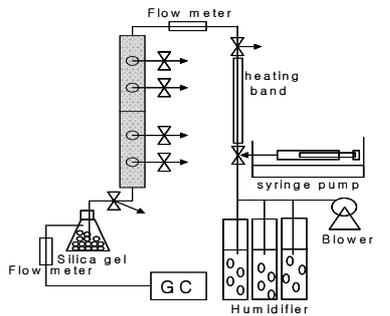


Fig.1 Schematic diagram of biofilter system

단계(times)	1단계 (1-8)	2단계 (9-26)	3단계 (27-42)	4단계 (43-58)	5단계 (59-77)
이론값					
\dot{m} ($\mu\text{l}/\text{min}$)	0.83	1.67	2.5		5.0
Q (L/min)	0.25	0.5	0.5	0.5	1.0
C_{go} (ppm)	1,450	1,450	2,180	2,180	2,180
C_{go} (g/m^3)	2.62	2.62	3.93	3.93	3.93
τ (min)	2.98	1.49	1.49	1.49	0.75
Inlet load ($\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$)	52.75	105.50	158.26	158.26	316.51

※ \dot{m} : ethanol injection rate at a syringe pump
 Q: air flow rate
 C_{go} : feed concentration
 τ : retention time (유효높이: 0.38m)

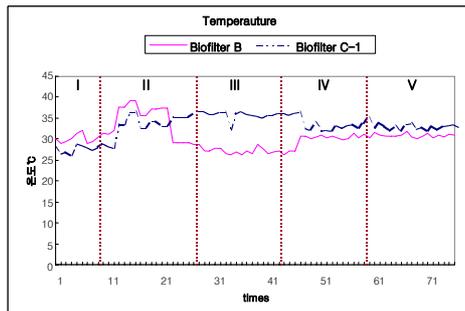


Fig.2 Temperature schedule for the operation of biofilter B and C-1

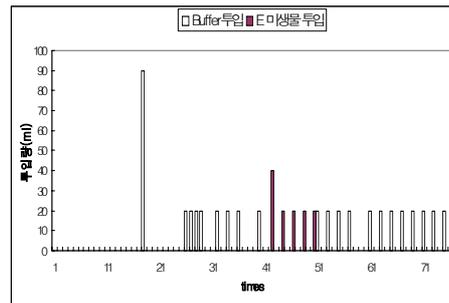


Fig.3 Feeding schedule of buffer solution to biofilter

2.2 미생물 접종

배출 VOC 중에서 친수성 VOC인 에탄올을 처리대상 VOC로 선정하여 이에 대한 분해능이 있는 미생물을 바이오필터의 담체에 접종하기 위하여 에탄올과 톨루엔에 분해능력을 보이는 *Pseudomonas putida*를 KCTC에서 분양 받아 각각 배양하였다. *Pseudomonas putida*는 nutrient broth(Merk사) 8g을 pH 7인 증류수 1L에 녹인 다음에 멸균기에서 121°C에서 15분간 멸균시킨 후에 clean bench 안에서 petri-dish 안에 있는 미생물을 백금으로 긁어서 조제한 medium에 떨어뜨려서 shaking incubator에 넣은 후에 26°C에서 200rpm의 조건으로 배양하였다. 이 때에 optical density를 spectrometer를 사용하여 600nm의 파장에서 3시간마다 측정하여 흡광도가 0.8 이상일 때에 에탄올을 함유한 폐가스처리용 바이오필터의 담체에 접종하였다.

2.3 VOC 분석방법

Flame ionization detector(FID)와 Supelco에서 구입한 SUPELCO WAXTM-10 fused silica capillary column(30mx0.53mmx2.0 μm)을 장착한 가스크로마토그래피(Shimazu, GC-17AAFw Ver.3)를 RIGAS에서 주문하여 구입한 에탄올(99.8ppm)의 표준가스를 사용하여 calibration을 수행하였다.

2.4 바이오필터(B)의 실험 및 운전

에탄올을 함유한 폐가스의 처리를 위하여 각각의 바이오필터를 39일(2회/1일의 회수로

총 77times 실험)동안 그림 2와 같은 온도조건 하에서 표1과 같은 운전조건으로 운전하였다. 또한 지금까지 한번도 보고되지 않은 바이오필터의 pH 조절과 영양소공급을 위한 buffer용액 투입시의 투입량에 따른 flooding 또는 유체역학적 조건의 변화에 따른 각 바이오필터의 폐가스 처리특성을 관찰하기위하여 buffer용액의 간헐적인 투입량을 그림 3와 같이 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

바이오필터에서 에탄올만을 함유한 폐가스의 처리를 위하여 바이오필터를 39일(2회/1일)의 회수로 총 77times 실험) 동안 약 26-38°C에서 표 1과 같은 여러 운전조건 아래에서 운전하였을 때의 바이오필터의 feed inlet, 처리가스의 exit 및 각 sampling port에서 측정된 에탄올의 농도 주이는 그림 4와 같다.

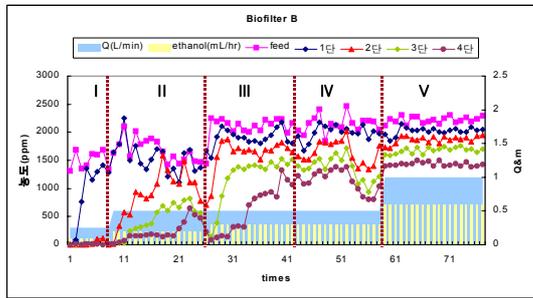


Fig.4 Various ethanol concentrations of biofilterB at each sampling port versus experimental times

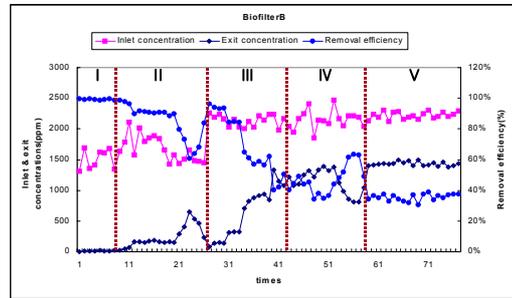


Fig.5 Removal efficiency, inlet and exit concentrations versus times

바이오필터의 가동후 4일(8times) 동안은 이론적인 에탄올의 inlet load가 각 단계 중에서 가장 작은 $52.75\text{g/m}^3/\text{h}$ 이어서 1단을 제외한 각단계에서의 파과곡선(breakthrough curve)들의 시간 변화에 따른 거동은 아직 흡착이 진행 중임을 보이고 있고 두 번째 단계(9times에서 26times 까지)에서 에탄올 투입량 및 공기공급량이 각각 2배 증가하여 표 1 및 그림 4에서와 같이 feed 중의 에탄올 농도의 변화는 없으나 공기공급량이 증가하여 상대적으로 바이오필터에서의 체류시간이 짧아져서 그림 5와 같이 removal efficiency가 1단계보다 상대적으로 떨어지게 된다. 이 경우는 inlet load가 증가한 원인이 에탄올feed의 농도는 같으나 공기공급량이 커져서 체류시간이 적어진 것이다. 그림4에서와 같이 바이오필터의 가동 후 2단계(9-26times)중 18time에 45ml의 buffer용액을 투입 후에 각단계에서의 비정상적인 peak가 1단에서는 가장 크게 일찍 나타나고 밀단으로 내려갈수록 약해지며 시간차를 두고 늦게 나타남이 나타났다.

3단계(27times부터 42times까지)에서는 거꾸로 약 26°C의 비교적 낮은 온도조건으로, 2 단계와 같은 체류시간으로 하지만 에탄올 feed농도는 1.5배로 증가시킨 결과 에탄올의 inlet load를 1.5배로 증가시켜서 바이오필터를 운전하였다. 각각의 sampling port에서의 톨루엔 농도의 시간변화에 따른 거동, 즉 각 파과곡선들의 거동에서 흡착에 의하여 포화되는 순서는 제 1단, 2단, 3단 및 4단의 차례임을 그림 4에서 보여주고 있고 각 단에서 흡착이 포화되고 통과하는 폐가스의 농도는 먼저 포화될수록 커짐을 마찬가지로 그림 4에서 보여주고 있다. 제4단계는, 에탄올 및 톨루엔의 동시제거실험(C-1)에 있어서 톨루엔부하 조건만의 변경 단계에 대한 control로서, 당 바이오필터 실험(B)에서는 3단계와 같은 실험조건이다. 그러나 그림2에서와 같이 4단계의 후반인 48time부터 적정온도라고 생각되는 30°C로 바이오필터의 온도조건을 변경하여 그림4에서처럼 4단계의 후반에 각단계에서의 에탄올 처리농도가 감소하여 그림5에서처럼 제거효율이 높아지는 것을 관찰하였다. 한편 5단계에서는 4단계와 같은 에탄올 feed농도를 적용하였으나 2배 빠른 체류시간을 운전조건으로 하여 결과적으로 inlet load를 4단계보다 2배로 증가시켰다. 각 단

에서의 과과곡선의 거동은 지금까지보다 더욱 가파른 상승을 보이고 새로운 정상상태를 유지하여 흡착이 새로운 포화상태에 접근하였음을 알 수 있었다.

바이오필터의 운전에 있어서 각 단계별로 시간이 지나갈 때에 removal efficiency 와 elimination capacity 및 inlet load의 거동을 그림 5 및 그림 6이 각각 보여주고 있다.

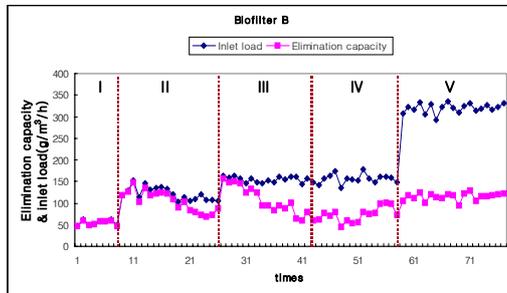


Fig.6 Elimination capacity($\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$) and inlet load versus times

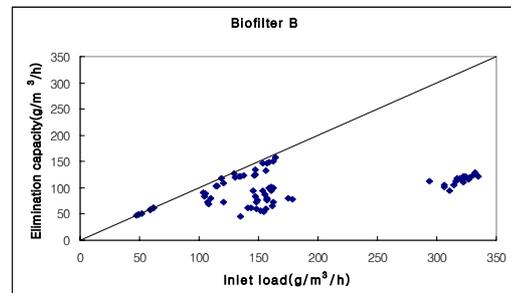


Fig.7 Elimination capacity($\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$) versus inlet load of ethanol at the exit of biofilter

Removal efficiency는 그림 5에서처럼 거의 100%를 유지하다가, 그림 6에서와 같이 inlet load가 약 $100\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$ 를 초과할 때부터, 떨어지기 시작하여 제 5단계에서 약 40% 수준을 유지하고 있음을 알 수가 있는데 그림 7에서와 같이 critical inlet load에 대응하는 elimination capacity의 값과 잘 일치하고 있다.

4. 결론

바이오필터에서 에탄올만을 함유한 폐가스의 처리를 위하여 바이오필터를 39일(2회/1일의 회수로 총 77times 실험) 동안 약 $26\text{--}38^\circ\text{C}$ 에서 여러 운전조건 아래에서 운전하였을 때의 에탄올의 농도추이를 나타내었다. Removal efficiency는 거의 100%를 유지하다가, inlet load가 약 $100\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$ 를 초과할 때부터, 떨어지기 시작하여 마지막 단계에서 약 40% 수준을 유지하였고 critical inlet load에 대응되는 elimination capacity의 값과 잘 일치하였다.

5. 참고문헌

1. Metcalf and Eddy Inc (1996), Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse. Tata Mcgrow Hill Publishing Company, New Delhi.
2. Ottengraf, S. P. P. (1986), Exhaust gas purification, Biotechnology (H.J., Rehm, G. Reed, eds) Vol. 8, pp.426-452, VCH, Weinheim, Germany.
3. Sorial, G. A., Smith, F. L., Suidan, M. T. and P. Biswas (1995), Evaluation of trickle bed biofilter media for toluene removal, Journal of the Air & Waste Management Association, 45, 801-810.
4. Lim, K. H. and E. J. Lee (2003), Biofilter modeling for waste air treatment: Comparisons of inherent characteristics of biofilter models, Korean Journal of Chemical Engineering, 20(2), 315-327
5. Lim, K. H. (2001), Waste Air Treatment with a Biofilter: For the Case of Excess Adsorption Capacity, Journal of Chemical Engineering of Japan, 34(6), 766-775.
6. Lim, K. H. (2001), Waste Air Treatment with a Biofilter: For the Case of Adsorption Capacity Limited, Journal of Chemical Engineering of Japan, 34(6), 776-789.