

14. VOC의 생물학적 제어

VOC(volatile organic compounds : VOC) 비교적 큰 증기압을 갖는 모든 유기화합물 순수탄화수소 뿐만 아니라, 분자속에 염소, 황, 질소 혹은 기타 원소를 함유하고 있는 유기물질 및 부분산화된 탄화수소(유기산, 알데히드, 케톤) 등을 포함한다.

이들 VOC는 연소공정, 각종 산업공정, 용매의 증발과정 및 기타 오염원에서 배출된다.

휘발성 유기화합물의 처리법은 크게 소각법, 증기회수법(흡착, 응축, 재압축), 액체흡수법(화학적 산화 및 회수), 생물학적 처리법

<숙제> VOC 처리법 (생물학적 처리법 제외)

(1) 연소법

VOC, 악취성분 모두 온도를 800~850℃ 에서 0.5초 정도 체류시간을 주면 열산화반응에 의해 탄소는 이산화탄소로 또는 수소분자들은 물로 산화된다, 제거효율이 가장 높기 때문에 다른 방법으로 또 수소분자들은 물로 산화된다. 제거효율이 가장 높기 때문에 다른 방법으로 도저히 처리가 안되는 성분이 있을 때는 연소방법을 이용한다..

연료소모로 인한 높은 유지관리비 문제로 연소배기가스로부터 최대한의 열회수가 이루어지지 않는 한 경제성이 없다.

(가) 직접 연소법

열회수 없이 연소만으로 처리하는 방법

처리해야 할 가스량이 적고 휘발성 유기물질의 양이 적을 때 사용

가스처리량이 많을 경우는 연료소모량이 커서 적용이 어렵다.

(나) 열회수식 연소

직화식 연소실 후단에 열교환기를 설치하여 배기가스에 포함된 열 중 40~75%를 회수하여 연소실에 투입되는 폐가스를 예열시키는 연소방법

처리해야 할 가스에 휘발성 유기물질 함량이 저위폭발한계(LEL)로서 15~25%정도만 되어도 보조 연료 소모량 없이 운전할 수 있기 때문에 가장 많이 이용되는 방법이다.

(다) 축열식 연소

VOC의 농도가 낮고 처리해야 할 가스량이 많을 경우

새라믹 새들이나, 하니콤 타입의 축열재를 써서 연소하는 방법

필요연료의 3~5%만 가지고도 운전가능

(라) 촉매연소

연소실 온도를 35~450℃ 정도만 유지해도 원하는 제거효율을 얻을 수 있기 때문에 보조 연료의 사용량이 적어 유지관리비를 절약

VOC의 농도가 너무 낮으면 촉매 소모량이 많고, 농도가 너무 높으면 촉매층이 연소될 수 있기 때문에 주로 100~200ppm정도에서 사용

(2) 흡착처리

인쇄용제, 플라스틱 추출공정, 발효공업, 식품공업, 피혁

처리해야 할 가스의 발생량이 아주 작아 다른 처리법을 적용하기 마땅하지 않을 때 경제적 일단 사용한 흡착제를 매립이나 재생을 통해 2차 처리해야 하는 문제가 있음

(가) 활성탄

- 가장 뛰어난 흡착제 유기분자의 흡착성능이 뛰어나
- 무극성, 수분이 존재하여도 유기분자의 흡착능력이 약간 저하될 뿐
- 적용물질

:지방산류, 메르캅탄, 페놀류, 탄화수소, 유기염소 화합물, 알데히드, 에스테르

(나) 알루미나, 보오크사이드, 실리카겔, 분자체(molecular sieve) :

극성 흡착제이므로 액상의 흡착과정에 이용된다.

(3) 응결법

냄새를 가진 가스를 응결 혹은 냉각시켜서 응축시키는 방법

간접 응결법 = 열교환기 형

직접 응결법 = 접촉 응결법, 표면 응결법

(4) 흡수처리 =세정법

폐가스를 세정액에 흡수시킨 후 화학적으로 산화시키는 방법

사용되는 산화제의 비용이 비싸다.

(가)적용물질

- VOC 성분들이 대부분 수용성이 아니기 때문에 적용되기 힘들다.
- 세정액에 대하여 가용성인 성분만 적용 대개는 황화수소 제거에 쓰인다

(나) 흡수제

알칼리 수용액 \Rightarrow HCl, 에탄올, 아민 등 \Rightarrow HS

(다) 재생

용질의 농도가 충분히 높고 경제적인 가치를 갖는다면 농축하여 용질을 회수

14.1 머릿말

오염된 공기를 건강한 미생물 생체가 함유된 순환액체 또는 습윤 상(wetted bed)에 접촉시키는 것이 생물여과의 기본이다.

표 14.1 생물학적 대기오염방지설비의 종류

응용방법	biomass	water phase
생물여과 장치(biofilter)	고정	고정
생물살수여상 (biotricking filter)	고정	흐름
생물세정장치	흐름(부유)	흐름

(2) 생물학적 처리법의 적용에 유리한 조건

(가) VOC의 종류(특성)

생물학적여과법은 저분자량의 높은 수용성을 가진 유기화합물, 즉 알콜, 알데히드, 케톤 등에 성공적으로 응용되고 있다.

물질 별 생물장치 내 제거성능

알콜(최대) → 에스테르 → 케톤 → 방향족 →알칸 (최소)
 ⇒ 수용성이 감소하는 순서, 헨리상수가 증가하는 순서

(나) VOC의 농도와 처리용량

저농도의 오염물질을 함유하는 대용량의 공기처리에 최적

그림 14.2에서 처리법에 따른 오염물 농도 비교

(다) 생물여과장치의 설계와 운영의 핵심사항

- 공기 중 오염물 농도와 종류의 확인
- 적합한 미생물 개체수
- 양호한 매체의 선택
- 적당한 습도유지
- 주어진 공기 속도에서 적당한 체류시간을 제공 할 수 있는 상.bed)의 크기
- 상 내 pH, 영양분의 농도 및 온도조절 등

(마) 생물여과의 장점

- ① 화합물이 효율적으로 제거된다.
- ② 생성되는 오염부산물이 적거나 없다(CO 및 NO_x 포함)
- ③ 설치가 복잡하지 않다 (자본비용이 싼편)
- ④ 비용이 싸다.

(라) 생물여과의 단점

- ① 고농도 오염물질 처리에 부적합
- ② 설치에 넓은 면적이 필요

- ③ 습도제어에 각별한 주의가 필요
- ④ 입자상물질 또는 생체량의 증가로 장치가 막힐 수 있음

14.2 이론과 기술정보

- ① 운반가스로부터 액체로의 흡수기전
- ② 가스상 오염물질의 질량전달 현상
- ③ 흡착기전
- ④ 박테리아에 의한 오염물질 신진대사적 분해과정

14.2.1 헨리의 법칙

가장 먼저, 오염가스가 생물체가 성장하는 액막에 흡수되어야 한다. 흡수량은 오염물질의 수용성 정도(헨리상수에 반비례)에 의존하며, 질량전달속도는 물리적변수(표면적, 난류, 농도 구배)에 의존한다. 대개의 경우 물막(water film)을 통한 확산에 의해 좌우된다.

$$C_{i,G} = H_{i,D} \times C_{i,L}$$

$C_{i,G}$ = 오염물질 i 의 공기 중 농도, g/m^3

$C_{i,L}$ = 오염물질 i 의 수중농도, g/m^3

$H_{i,D}$ = 화학종 i 에 대한 헨리상수, 무차원(실제 단위는 공기 중 g/m^3 / 수중 g/m^3 이지만)

예제 14.1

(a) 1atm, 30°C(부록 B 참조) 상태에서 H_2S 에 대한 헨리상수의 단위를 생물여과 응용에 편리한 단위로 환산하라.

<풀이>

부록의 헨리 법칙

$$\bar{P}_i = H_i x_i$$

\bar{P}_i = i 성분의 분압 (atm)

x_i = 액상에서의 i 성분의 몰 분율 ($kmol/m^3$)

H_i = 물질 i 에 대한 Henry 상수 ($m^3 \cdot atm/kmol$)

$$H_i = \frac{P_i}{x_i}$$

양변을 전압(P_T)로 나누면,

$$\frac{H_i}{P_T} = \frac{P_i}{P_T} \frac{1}{x_i} = \frac{y_i}{x_i}$$

$$y_i = \frac{\text{mol } i}{\text{mol air}} = \frac{i \text{ 분자량}}{\text{mol air}} = \frac{i \text{ mass}}{1 \text{mol air}} \left| \frac{1 \text{mol air}}{PV/RT} \right| = \frac{i \text{ mass}}{0.082 \text{ l atm}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times T} \Bigg| P_T$$

xi=	mol i	=	i 분자량	=	i mass	1mol H ₂ O	1g H ₂ O	1000ml	=	i mass
	mol water		1mol H ₂ O		1mol H ₂ O	18g H ₂ O	1ml H ₂ O	1 l		18×10 ⁻³ l water

1mol의 부피 r

$$PV = RT, V = RT/P = 1 \text{atm}/$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{P_T V}{0.082 \text{ l atm}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times T} \left| \frac{0.082 \text{ l} \times T}{0.082 \text{ l} \times T} \right|$$

n=

몰분율(mol/mol)을 g/m³으로 바꾼다.

수중의 H₂S 성분의 몰분율 x_i

$$\frac{1 \text{mol water}}{18 \text{g H}_2\text{O}} \left| \frac{1 \text{g H}_2\text{O}}{1 \text{ml H}_2\text{O}} \right| \left| \frac{1000 \text{ml H}_2\text{O}}{1 \text{ l H}_2\text{O}} \right| = 1 \text{mol} / 18 \times 10^{-3} \text{ l}$$

공기 중의 H₂S 성분의 몰분율 y_i

$$\frac{\text{mol H}_2\text{S}}{\text{mol air}} \left| \frac{34 \text{g H}_2\text{S}}{1 \text{mol air}} \right| \left| \frac{1.164 \times 10^3 \text{ g air}}{28.92 \text{g air}} \right| \left| \frac{1 \text{m}^3 \text{ air}}{1 \text{m}^3 \text{ air}} \right| = 1.37 \times 10^3 \text{ g/m}^3$$

1atm, 30°C의 공기 밀도,(g/m³)

$$\frac{MW}{V} = \frac{P \times MW}{RT} = \frac{1 \text{atm} \times 28.92 \text{g/mol}}{0.082 \text{ l atm}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 303 \text{K}} \left| \frac{1000 \text{ l}}{1 \text{kl}(=\text{m}^3)} \right| = 1.164 \times 10^3 \text{ g/m}^3$$

- R = 0.082L · atm/(K · mol)

- 가스분자량 = 공기분자량 = (28 kg/mol × 0.77) + (32 kg/mol × 0.23) = 28.92kg/mol

$$y_i/x_i = 7.24 \times 10^{-4}$$

$$1.164 \times 10^3 \text{ g/m}^3 = H \quad 1.89 \times 10^6 \text{ g/m}^3$$

14.2.2 흡착

Langmuir :

$k_a/k_d = k_1, C_a k_1 = k_2$ 로 정리하면,

$$a = \frac{k_2 \bar{P}}{k_1 \bar{P} + 1}$$

$$C_{ads} = \frac{C_{max} C_L}{K_L + C_L}$$

C_{ads} : 고체상 오염물질의 농도, mg/g

C_L : 액상내 오염물질의 농도 mg/g

C_{max} : 고체면 상에 흡착될 수 있는 최대농도 mg/g

K_L : 실험상수

Freundlich :

$$C_{ads} = k C_L^{1/n}$$

C_{ads} : 고체상 오염물질의 농도, mg/g

C_L : 액상내 오염물질의 농도 mg/g

k, n : 실험상수

14.2.3 Monod 속도론



여기서, E : 미생물

S : 기질 = 오염물

생성물(P)의 생성속도 = 오염물 처리속도 : $\gamma = k_3[ES]$

ES 생성속도 = $k_1[E][S]$

ES 소멸속도 = $(k_2 + k_3) [ES]$

ES 생성과 반응 속도가 steady state condition으로 이루어진다.

그러므로, ES 생성속도 = ES 소멸속도

$$k_1[E][S] = (k_2 + k_3)[ES]$$

$$[ES] = \frac{[E][S] k_1}{(k_2 + k_3)} = \frac{[E][S]}{(k_2+k_3)/k_1}$$

여기서, K_M (: Monod 상수) 도입

$$K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

그러므로

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_M}$$

$[E] = [E_T] - [ES]$ 이므로,

$$[ES] = \frac{([E_T] - [ES])[S]}{K_M} = \frac{[E_T][S] - [ES][S]}{K_M}$$

$$K_M[ES] = [E_T][S] - [ES][S]$$

$$(K_M + S)[ES] = [E_T][S]$$

$$[ES] = \frac{[E_T][S]}{K_M + [S]} = \frac{[E_T][S]/K_M}{(K_M + [S])/K_M} = [E_T] \frac{[S]/K_M}{1 + [S]/K_M}$$

$\gamma = k_3[ES]$ 에 대입하면,

$$\gamma = k_3[ES] = k_3 [E_T] \frac{[S]}{K_M + [S]}$$

최대 생성속도는 미생물이 먹이(오염물질)와 최대로 결합된 상태일 때 이루어진다.

즉, $[S] \gg K_M \Rightarrow [S]/(K_M + [S]) \approx 1 \Rightarrow \gamma_{\max} = k_3[E_T]$

그러므로,

$$\gamma = \gamma_{\max} \frac{[S]}{K_M + [S]}$$

i) 먹이(오염물) 농도가 매우 높을 경우,

$$[S] \gg K_M \Rightarrow [S]/(K_M + [S]) \approx 1$$

$\gamma = \gamma_{\max} \Rightarrow$ 0차 반응 = 오염물질 농도에 상관없는 반응속도

ii) 먹이(오염물) 농도가 매우 낮을 경우

$$K_M + [S] \approx K_M \Rightarrow [S]/(K_M + [S]) \approx [S]/K_M$$

$\gamma = (\gamma_{\max}/K_M)[S] = K'[S] \Rightarrow$ 1차 반응 = 오염물질 농도에 비례

14.2.5 생물여과 제거효율

기상, 액상, 고상을 포함한 생물 여과장치의 최소체적에 대한 질량수지식

가스 전달과정이 빠르고, 생물분해반응이 흡착속도에 비하여 매우 느리다고 가정할 때, 정상상태의 질량수지를

오염물질을 소모하는 반응에 대하여 오염물질의 확산속도를 액막을 통한 수지로 표현 (확산에 의한 질량 전달 속도 = $D \frac{dC}{dx}$)

확산에 의한 질량 전달 속도의 미분 = 미생물의 오염물 소모속도

$$D_i \frac{d^2 C_{L,i}}{dx^2} - r_i = 0$$

이 식을 풀기 위한 경계조건은 가스-액체 접촉면에서는 헨리법칙에 의해 주어지며, 액체-고체 접촉면에서는 액체 내의 농도가 0에 접근하는 곳에서의 조건이며, γ_i 는 1차 속도 식으로 가정할 때, 제거효율은

$$\eta = (C_i - C_e) / C_i$$

제거효율은 여러가지 생물여과 변수의 합이다.

$$\eta = 1 - \exp[-ZK / (H_i U_G)]$$

Z = 충전상 (매체)의 높이, m

K = 반응단위, min^{-1}

H_i = 헨리상수

U_G = 표면가스 속도(면속도), m/min

$K/H_i = K_o$ 라고 가정하면

$$\eta = 1 - \exp[-K_o / U_G]$$

- 공상체류시간(Empty bed residence time, EBRT)

$$EBRT = V_f/Q$$

V_f = 공여상(empty filter bed) 체적, m^3

Q = 공기의 체적속도, m^3/min

- 실제 체류시간

$$\tau = EBRT \times \theta$$

τ = 실제 체류시간, min

θ = 상의 기공율 (bed porosity = volume of voids / volume of empty bed)

- 표면부하

$$SL = Q/A$$

SL = 표면부하(surface loading), m/min (U_G 와도 같다.)

A = 공기흐름과 직각인 공상의 표면적, m^2

- 체적부하

$$V_L = Q/V_f = 1/EBRT$$

V_L = 체적부하(Volume loading), min^{-1} (U_G 와도 같다.)

A = 공기흐름과 직각인 공상의 표면적, m^2

- 질량 표면 부하

$$ML_S = SL \times C_i$$

- 질량 체적 부하

$$ML_V = V_L \times C_i$$

- 생물 여과 장치의 제거능력 (elimination capacity)

$$EC = \frac{Q(C_i - C_e)}{V_f} = V_L \times (C_i - C_e) = \frac{(C_i - C_e)}{EBRT} = ML_V \times \eta$$

- 임계부하

ML_V 가 지속적으로 증가함에 따라 제거능력이 평탄해지는 특정점 (효율이 떨어지기 시작하는점)을 임계부하라고 한다.

예제 14.3

공기 중 BTEX (benzen, toluene, xylene) 증기 화합물이 퇴비생물여과장치로 처리되고 있다. 4m 1m 0.75m(깊이)의 모형실험장치를 통해 다음과 같은 결과를 얻었다. 기타 자료는 가스유속 = 5m³/min, T = 30°C, ΔP=4cm H₂O, BTEX 평균 분자량은 92이다.

- (a) 질량 (체적)부하의 함수로 제거성을 나타내는 그래프를 그려라
- (b) 최대설비효율과 최대제거성능, 임계부하도 구하라

<풀이>

(a) 유입되는 BTEX의 농도에 따라 질량 부하와 제거성을 구한다.

생물 여과 장치의 제거성능 (elimination capacity)

$$EC = \frac{Q(C_i - C_e)}{V_f} = V_L \times (C_i - C_e) = \frac{(C_i - C_e)}{EBRT} = MLV \times \eta$$

$$EBRT = V_f / Q = (4m \times 1m \times 0.75m) / (5m^3/min) = 0.6min$$

$$V_L = 1 / EBRT = (0.6min)^{-1} = 1.667 min^{-1} = 100hr^{-1}$$

$$MLV = C_i V_L$$

$$\text{농도}(g/m^3) = \frac{\text{ppm} \times 10^{-6} m^3 \text{ BTEX}}{m^3 \text{ 공기}} \left| \begin{array}{c} 273K \\ (273+30)K \end{array} \right| \frac{92kg \text{ BTEX}}{22.4m^3 \text{ BTEX}} \left| \begin{array}{c} 1000g \\ 1kg \end{array} \right| = \text{ppm} \times (3.83 \times 10^{-3})$$

농도 (ppm)	농도 (g/m ³)	제거효율 η %	MLV= C _i V _L (g/m ³ -hr)	EC = MLV × η
25	0.096	95	9.56	9.08
37.5	0.144	95	14.4	13.7
50	0.191	95	19.1	18.14
75	0.287	90	28.7	25.82
100	0.383	75	38.3	28.72
125	0.478	65	47.8	31.07
150	0.575	53	57.5	30.47
175	0.670	47	67.0	31.49
200	0.766	40	76.6	30.64

(b) 최대효율 = 95%

최대 제거성능 : 약 32 (g/m³-hr)

임계부하 : 약 20 (g/m³-hr)

생물여과상 통과하는 오염 물질의 표면 속도

$$U_{avg} AM_{tot} = U_G AM_G + U_L AM_L$$

U_{avg} = 생물여과장치를 통과하는 오염 물질의 평균 표면 속도, m/min

U_G = 생물여과장치 통과하는 기체상 내의 오염물질 표면 속도, m/min

U_L = 생물여과장치 통과하는 액체상 내의 오염물질 표면 속도, m/min

A = 생물여과 상의 단면적, m^2

M_{tot} = 오염물질 총질량 / 생물여과장치의 총체적, g/m^3

M_G = 가스 상 내 오염물질 질량농도, g/m^3

M_L = 액체 상 내 오염물질 질량농도, g/m^3

액상 내 생물여과장치를 통과하는 운송속도는 0이다.

$$U_{avg} = \frac{U_G AM_G + U_L AM_L}{AM_{tot}} = \frac{U_G M_G + U_L M_L}{M_{tot}} = \frac{(U_G M_G + 0)}{M_{tot}} = \frac{U_G M_G}{M_G + M_L} = U_G / R$$

여기서,

R = 지체비율 (retardation ratio) = $(M_G + M_L) / M_G$

R 의 크기가 클수록 바이오매스(미생물)과 접촉하는데 더 많은 시간이 필요할 것이고 제거량은 증가하는 경향이 있다.

$R = (M_G + M_L) / M_G = 1 + (M_L / M_G)$

여기서, (M_L / M_G) = 평형분할 계수

<예제 14.4>

80ppm의 BETX 증기로 오염된 공기 20,000(ft^3/min) (1atm, 30°C)을 처리하기 위해 실규모 생물여과장치를 예비 설계하고자 한다. 질량 부하(ML_V) : 18.5g/($m^3 \cdot hr$) 라고 할 때, 공정의 첫 단계로서, 생물여과장치에 필요한 상의 체적과 EBRT를 계산하라.

조건 >

풀이> $EBRT = V_f / Q$

- $Q = 20,000(ft^3/min)$

- V_f

$$ML_V = C_i \cdot V_L = C_i \cdot Q / V_f = C_i / EBRT$$

$$ML_V = 18.5g/(m^3 \cdot hr) = C_i \cdot Q / V_f$$

$$V_f = (C_i \cdot Q) / ML_V$$

$$C_i (g/m^3) = \frac{80 \times 10^{-6} m^3 \text{ BETX}}{m^3 \text{ air}} \left| \frac{273}{(273+30)K} \right| \left| \frac{92kg}{22.4m^3} \right| \left| \frac{1000g}{1kg} \right| = 0.306 g/m^3$$

$$V_f = (C_i \cdot Q) / ML_V$$

$$V_f = \frac{(C_i \cdot Q)}{ML_v} = \frac{0.306 \text{ g}}{\text{m}^3} \left| \frac{20,000 \text{ ft}^3}{\text{min}} \right| \frac{\text{m}^3 \cdot \text{hr}}{18.5 \text{ g}} \left| \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ hr}} \right| = 19849 \text{ ft}^3$$

• $EBRT = V_f/Q$

$$EBRT = \frac{V_f}{Q} = \frac{19849 \text{ ft}^3}{20,000(\text{ft}^3/\text{min})} = 0.9924 \text{ min}$$

* 최소처리효율

유입되는 BETX 양(lb/day) = $C_i \times Q$

$$C_i (\text{g/m}^3) = \frac{80 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ BETX}}{\text{m}^3 \text{ air}} \left| \frac{273}{(273+30)\text{K}} \right| \frac{92 \text{ kg}}{22.4 \text{ m}^3} \left| \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \right| = 0.306 \text{ g/m}^3$$

$$M_{i, \text{in}} = \frac{0.306 \text{ g BETX}}{\text{m}^3 \text{ air}} \left| \frac{1 \text{ lb}}{453.59 \text{ g}} \right| \left| \frac{20000 \text{ ft}^3 \text{ air}}{\text{min}} \right| \left| \frac{1 \text{ m}^3}{35.31 \text{ ft}^3} \right| \left| \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ hr}} \right| \left| \frac{24 \text{ hr}}{1 \text{ day}} \right| = 550.24 \text{ lb/day}$$

배출허용 BETX 양(lb/day) = 40 lb/day

(2) 규제기준을 충족시키기 위해 BETX 화합물의 배출량은 하루 40lb를 초과할 수 없다. 이 공정은 하루 24 시간 가동된다. 요구되는 최소처리효율은 얼마인가?

$$\eta = (C_i - C_e) / C_i$$

$$\eta = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} = \frac{(C_i - C_e) Q}{C_i Q} = \frac{(550.24 - 40) \text{ lb/day}}{550.24 \text{ lb/day}} = 0.927$$

처리효율이 92.7% 이상이어야 한다.

(3) 생물여과장치의 최소 제거성능 { $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{hr})$ }은?

$$EC = \frac{Q(C_i - C_e)}{V_f} = V_L \times (C_i - C_e) = \frac{(C_i - C_e)}{EBRT} = ML_v \times \eta$$

$$EC = ML_v \times \eta = 18.5 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{hr}) \times 0.93 = 17.2 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{hr})$$