

에탄올과 톨루엔을 함유한 공정가스의 바이오필터를 이용한 처리

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

Biofilter-treatment of waste gas containing ethanol and toluene

Soo-Hyeun Hong, Moo-Hyun Yim¹, Kwang-Hee Lim*
 Department of Chemical Engineering and ¹Food Engineering, Daegu University
 (khlim@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 VOC처리를 통한 대기환경보전에 대한 관심이 지속적으로 지대해지고 있고 전술한 대기 및 수질오염원의 총량 규제실시가 요구됨에 따라 용제를 회수하기에는 경제성이 없는 휘발성 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]

2. 실험

2.1 바이오필터 시스템의 구성

여러가지 단계에서 혐수성인 톨루엔과 친수성인 에탄올의 inlet load량과 농도를 변화시켜서 톨루엔과 에탄올의 시간에 따른 바이오필터에서의 처리추이를 관찰하기 위하여 바이오필터 실험(C-1)을 수행하였다. 실험의 수행을 위하여 아크릴을 소재로 한 바이오필터를 downflow방식으로 운전하기 위하여 반응기를 제작하였는데 반응기 사양과 바이오필터 시스템 공정도는 에탄올만을 함유한 폐가스 처리를 위한 바이오필터(B)의 경우와 동일하였다.

2.2 미생물 접종

배출 VOC 중에서 가장 일반적인 혐수성 VOC인 톨루엔과 친수성 VOC인 에탄올을 처리대상 VOC로 선정하여 이에 대한 분해능이 있는 미생물을 바이오필터의 담체에 접종하기 위하여 폐놀 및 톨루엔에 대한 분해능력이 있는 *Pseudomonas cepacia* G4를 인제대학교에서,

에탄올과 톨루엔에 분해능력을 보이는 *Pseudomonas putida*를 KCTC에서 분양 받아 각각 배양하였다. *Pseudomonas cepacia* G4의 경우는 medium을 일정한 비율(salt stock solution (100ml) + CaCl₂·2H₂O(10ml) + MgSO₄·7H₂O(10ml) + 3차 증류수(880ml))로 혼합하여 1L로 만든 후에 유기물원(carbon source)인 폐놀을 5mM(22 μL) 첨가하여 medium을 조제한 후에 Clean bench 안에서 petri-dish 안에 있는 미생물을 백금이로 긁어서 조제한 medium에 떨어뜨려서 shaking incubator에 넣은 후에 30°C에서 200rpm의 조건으로 배양하였다. 이 때에 optical density를 spectrometer를 사용하여 600nm의 파장에서 3시간마다 측정하여 흡광도가 0.8 이상일 때에 바이오필터의 담체에 접종하였다. 한편 *Pseudomonas putida*의 경우는 에탄올만을 함유한 폐가스 처리를 위한 바이오필터(B)의 경우와 동일하였다.

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 톨루엔(24.8 ppm)과 에탄올(515ppm)을 함유한 표준가스를 사용하여 calibration을 수행하였다.

2.4. 바이오필터(C-1)의 실험 및 운전

바이오필터(B)의 경우와 같이 톨루엔과 에탄올을 함유한 폐가스의 동시처리를 위하여 바이오필터(C-1)를 39일(2회/1일의 회수로 총 77times 실험)동안 약 26-38°C에서 운전하였다. 친수성인 에탄올과 혐수성인 톨루엔의 바이오필터에 의한 동시제거에 있어서 상호간의 농도 및 inlet load의 영향을 관찰하기 위하여 운전조건 2단계에서 3단계로 전환 시에 톨루엔 조건은 그대로 유지한 채 에탄올 조건을 변화시켰다. (모든 운전단계에서 에탄올 조건변화는 바이오필터(B)의 경우와 동일하고 톨루엔 조건변화는 표1과 같다.) 또한 운전조건 3단계에서 4단계로 전환 시에는 반대로 에탄올조건은 유지한 채 톨루엔 조건을 변화시켰다.(표 1) Buffer용액의 간헐적인 투입량의 변화는 바이오필터(B)의 경우와 동일하다.

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

이론값 \ 단계(times)	1단계 (1-8)	2단계 (9-26)	3단계 (27-42)	4단계 (43-58)	5단계 (59-77)
\dot{m} (μl/min)	0.29	0.58	0.58	1.16	2.32
Q (L/min)	0.25	0.5	0.5	0.5	1.0
C_{go} (ppm)	278	278	278	556	556
C_{go} (g/m ³)	1	1	1	2	2
τ (min)	2.98	1.49	1.49	1.49	0.75
Inlet load (g/m ³ /h)	20.13	40.27	40.27	80.54	160

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오필터C-1에서의 톨루엔 농도의 거동 및 에탄올 co-feed의 영향

바이오필터의 feed inlet, 처리가스의 exit 및 각 sampling port에서 측정된 각 단계의 톨루엔의 농도 추이는 그림 1과 같다.

바이오필터의 가동후 4일(8times) 동안은 이론적인 톨루엔의 inlet load가 각 단계 중에서 가

장 작은 20.13g/m³/h이어서 1단을 제외한 각단에서의 과과곡선(breakthrough curve)들의 시간 변화에 따른 거동은 아직 흡착이 진행 중임을 보이고 있고 두 번째 단계(9times에서 26times까

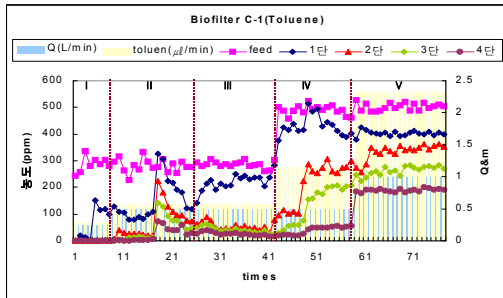


Fig.1 Various toluene concentrations of biofilterC-1at each sampling port versus experimental times

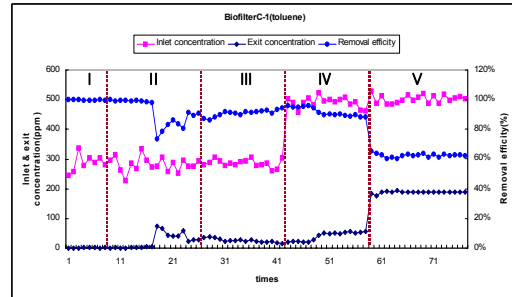


Fig.2 Removal efficiency, inlet and exit concentrations versus times

지)에서 톨루엔 주입량 및 공기공급량이 각각이 2배 증가하여 표 2 및 그림 1에서와 같이 feed 중의 톨루엔 농도의 변화는 없으나 공기공급량이 증가하여 상대적으로 바이오필터에서의 체류 시간이 짧아져서 그림 2와 같이 removal efficiency가 1단계보다 상대적으로 약간 떨어지게 된다. 이 경우는 inlet load가 증가한 원인이 톨루엔feed의 농도는 같으나 공기공급량이 커져서 체류시간이 적어진 것이다. 바이오필터의 가동 후 2단계(9-26times)중 18time에 과량의 45ml의 buffer용액을 투입 후에, 에탄올만의 경우의 바이오필터(B) 운전 때와 마찬가지로, 각단에서의 비정상적인 peak가 1단에서는 가장 크게 일찍 나타나고 밀단으로 내려갈수록 약해지며 시간차를 두고 늦게 나타남이 그림 1에서와 같이 나타났다. 3단계(27times부터 42times까지)에서는 약 35°C의 온도조건으로, 2단계와 같은 체류시간으로 하여 톨루엔 feed농도와 톨루엔 inlet load는 일정하게 유지한 반면에 에탄올의 inlet load를 1.5배로 증가시켜서 바이오필터를 운전하며 에탄올의 inlet load의 증가가 co-feed인 톨루엔의 농도 거동에 대한 영향을 관찰하였다. 그 결과 그림 1에서와 같이 2단계에서의 buffer용액의 의도적인 과량투입에 의한 flooding효과로 발생한 각 단에서의 비정상적인 peak의 생성을 제외하고는 2, 3 및 exit(4단)에서의 톨루엔 농도 거동에 대한 에탄올 co-feed의 영향은 거의 없었다. (그러나 1단에서는 톨루엔의 농도가 50%정도 계속 상승하였다.) 바이오필터의 운전에 있어서 flooding효과로 발생한 톨루엔 농도 peak가 생성된 기간을 제외한 2 및 3단계에서도 에탄올만의 경우처럼 각 단에서의 톨루엔 농도의 시간변화에 따른 거동, 즉 각 과과곡선들의 거동에서 흡착에 의하여 포화되는 순서는 제 1단, 2단, 3단 및 4단의 차례이며, 각 단에서 흡착이 포화되고 통과하는 폐가스의 농도는 먼저 포화될수록 커짐을 마찬가지로 그림 1에서 보여주고 있다. 제4단계는 에탄올 및 톨루엔의 동시제거실험(C-1)에 있어서 에탄올의 농도 거동에 대한 톨루엔 co-feed의 영향을 관찰하고자 체류시간은 그대로 유지하고 톨루엔의 유입농도를 2배로 하여 톨루엔부하를 2배로 증가시켰다. 그 결과 각 단에서의 톨루엔의 농도 거동은 전 단계에서도 미리 언급한 바와 같은 각 단의 전형적인 과과곡선의 형태로 나타났다. 한편 5단계에서는 4단계와 같은 톨루엔 feed농도를 적용하였으나 2배 빠른 체류시간을 운전조건으로 하여 결과적으로 inlet load를 4단계보다 2배로 증가시켰다. 각 단에서의 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 톨루엔에 대한 removal efficiency와 elimination capacity 및 inlet load의 거동을 그림 2 및 그림 3가 각각 보여주고 있다. Removal efficiency는 그림 2에서처럼 거의 100%를 유지하다가 그림3에서와 같이 inlet load가 약 90g/m³/h를 초과할 때부터 떨어지기 시작하여 제5단계에서 약 65% 수준을 유지하고 있음을 알 수가 있는데 그림 4에서와 같이 critical inlet load에 대응되는 elimination capacity의 값과 잘 일치하고 있다.

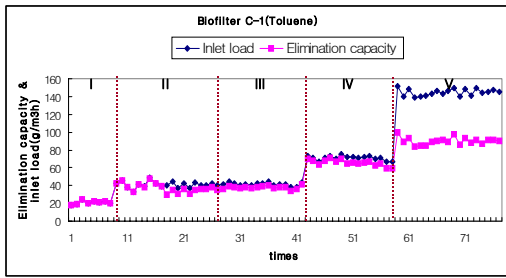


Fig.3 Elimination capacity($\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$) and inlet load versus times

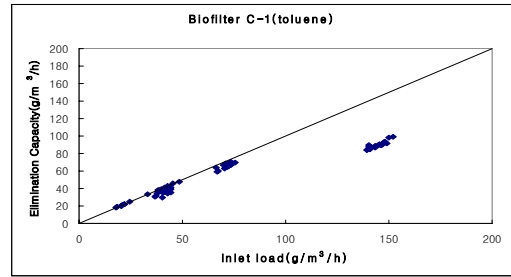


Fig.4 Elimination capacity($\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$) versus inlet load of toluene at the exit of biofilter C-1

3.2. 바이오필터C-1에서의 에탄올농도의 거동 및 톨루엔 co-feed의 영향

바이오필터의 feed inlet, 처리가스의 exit 및 각 sampling port에서 측정된 각 단계의 에탄올의 농도 추이는 그림 5와 같다.

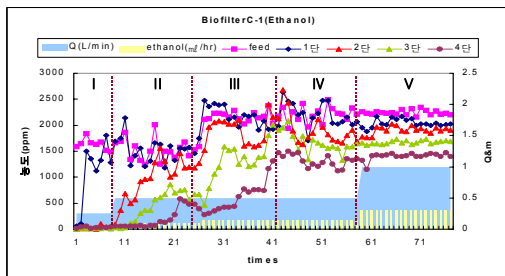


Fig.5 Various ethanol concentrations of biofilter C-1 at each sampling port versus experimental times

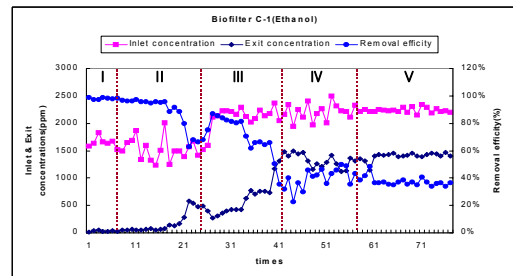


Fig.6 Removal efficiency, inlet and exit concentrations versus times

바이오필터의 운전에 있어서 각 단계별로 시간이 지나갈 때에 에탄올에 대한 removal efficiency 와 elimination capacity 및 inlet load의 거동을 그림 6, 7 및 8이 각각 보여주고 있다.

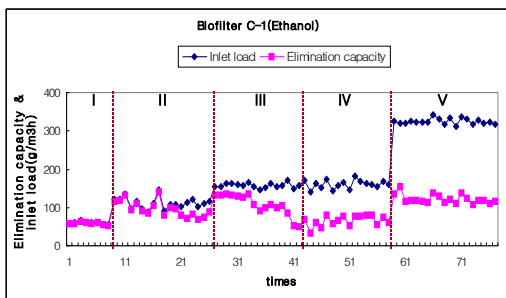


Fig.7 Elimination capacity($\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$) and inlet load versus times

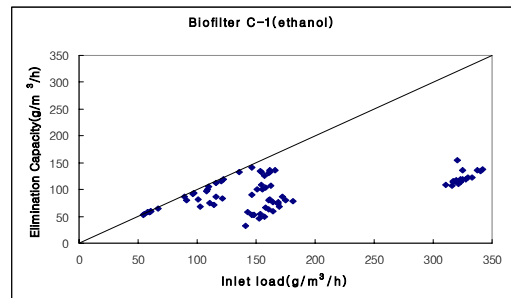


Fig.8 Elimination capacity($\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$) versus inlet load of ethanol at the exit of biofilter C-1

4. 결론

2단계 및 3단계에서의 바이오필터(C-1)의 에탄올 농도거동은 에탄올만의 바이오필터(B)의 농도거동과 거의 비슷하여 2단계 및 3단계에서와 같은 톨루엔의 농도 및 부하에 에탄올 제거효율이 영향을 거의 받지 않음이 관찰되었다. 한편 4단계의 후반에 각단계에서의 에탄올 제거효율이 높아지는 정도는 control(i.e., without toluene)인 에탄올만의 바이오필터(B) 경우가 동시처리를 위한 바이오필터(C-1)의 경우보다 더욱 커서, 4단계와 같은 톨루엔 농도 및 부하에서는 에탄올 제거율의 저하에 영향을 미침이 간접적으로 관찰되었다.