



## 가솔린 휘발가스의 바이오필터 처리에 관한 동력학적 연구

박준석, 남궁완

건국대학교 공과대학 환경공학과  
(2001년 8월 7일 접수, 2001년 8월 27일 채택)

## Kinetics of the Biofilter Treating Gasoline Vapor

Joon-Seok Park, Wan Namkoong

Department of Environmental Engineering, College of Engineering, Konkuk University

### ABSTRACT

Proper design and improvement of the biofiltration process depend upon quantitative understanding of the kinetic behavior in the biofilter. This study was conducted to evaluate kinetics of biofiltration of gasoline vapor. Filling material of the biofilter was compost. Gas inlet concentration ranged from about 300mg/m<sup>3</sup> to 7,000mg/m<sup>3</sup>. Gas velocities were 6m/hr and 15m/hr, respectively. At 6m/hr gas velocity, about 60% of gasoline TPH below 3,000mg/m<sup>3</sup> was removed in the lower quarter part of the biofilter. First order kinetics described well the degradation rate of gasoline TPH with high correlation. First order kinetic removal constant at the gas velocity of 6m/hr was higher than that of 15m/hr from about 300mg/m<sup>3</sup> to 7,000mg/m<sup>3</sup>. When the inlet concentration was over 3,000mg/m<sup>3</sup>, first order kinetic removal constant at the gas velocity of 6m/hr was over twice that at 15m/hr. In order to obtain over 80% of removal efficiency, gasoline vapor should be injected into the biofilter at concentration below about 2,000mg/m<sup>3</sup>, 100cm filling height and the gas velocity of 6m/hr.

Key Words : gasoline, biofiltration, first order kinetics, gas velocity

### 초 록

바이오필터를 적절하게 설계하고 처리효율을 향상시키기 위해서는 바이오필터에서의 오염물질에 관한 동력학적 연구가 선행되어야 한다. 본 연구는 가솔린 휘발가스의 바이오필터 처리시 분해특성을 동력학적으로 평가하고자 수행되었다. 바이오필터 충전물질로는 퇴비를 사용하였으며, TPH 가스유입농도는 약 300mg/m<sup>3</sup>에서 7,000mg/m<sup>3</sup>로 하였다. 가스유입속도는 6m/hr와 15m/hr로 하였다. 6m/hr의 속도로 가스를 주입할 경우 3,000mg/m<sup>3</sup> 이하의 농도에서는 약 60%가 유입부분인 하층 25cm깊이에서 제거되었다. 가솔린 휘발가스의 제거특성은 1차 반응모델로 표현하기에 적합하였다. 농도와 가스유입속도별로 1차 반응속도상수(k)를 비교한 결과 전체적으로 6m/hr에서의 k값이 15m/hr일 때보다 높게 나타났다. 3,000mg/m<sup>3</sup> 이상의 고농도에서는 6m/hr일 때의 k값(0.09/min)이 15m/hr일 때보다 2배 이상 높았다. 가스유입속도와 유입농도 그리고 1차반응속도상수 등을 검토한 결과 가솔린 휘발가스를 80% 이상 제거하기 위해서는 100cm 충전높이에서 농도를 약 2,000mg/m<sup>3</sup> 이하로 주입하되 6m/hr의 가스유입속도를 유지시켜 주는 것이 필요하였다. 바이오필터 운전조건 중 가스속도를 통제하는 것이 가스농도를 통제하는 것보다 더 중요하다.

주제어 : 가솔린, 바이오필터, 1차반응속도, 가스유입속도

### 1. 서론

바이오필터를 적절하게 설계하고 처리효율을 향상시키기 위해서는 바이오필터에서의 오염물질에 관한 동력학적 연구가 선행되어야 한다<sup>1,2)</sup>. 바이오필터를 설계하여 현장규모로 적용하기 위해서는 먼저 문헌연구를 통하여 기초자료를 조사한 후 실험실규모, 파일롯트 규모로 그리고 현장규모로 확대한다<sup>3)</sup>. 바이오필터 제거공정은 충전물질이 채워진 반응기 내에서 이루어지므로 동력학적 특성은 운전조건 뿐만 아니라 충전물질의 높이에 의해서도 달라진다. 또한 바이오필름 내에서는 오염물질의 확산과 생물학적 분해가 동시에 이루어지므로 이를 고려할 경우에는 모델이 매우 복잡하여 진다. 지금까지 여러 연구자들이 오염물질의 제거특성에 관한 모델을 제시하였지만<sup>4,5,6)</sup> 이 모델들을 적용하기 위해서는 바이오필름 두께, 각 오염물질의 확산속도, 기상-액상에서의 분배계수 등 측정하기 어려운 항목들에 대한 자료입력이 필요하다. 또한 각 모델별로 가정을 달리하여 제시하고 있으므로 실제로 어떤 화합물을 이들 모델에 바로 적용하기에는 많은 어려움이 있다. 현재 많이 사용되고 있는 것은 Michaelis-Menten식으로부터 유도된 모델<sup>7)</sup>과 Ottengraf (1986)<sup>8)</sup>가 제시한 모델이다. 이 중에서 Michaelis-Menten식으로부터 유도된 모델은 비교

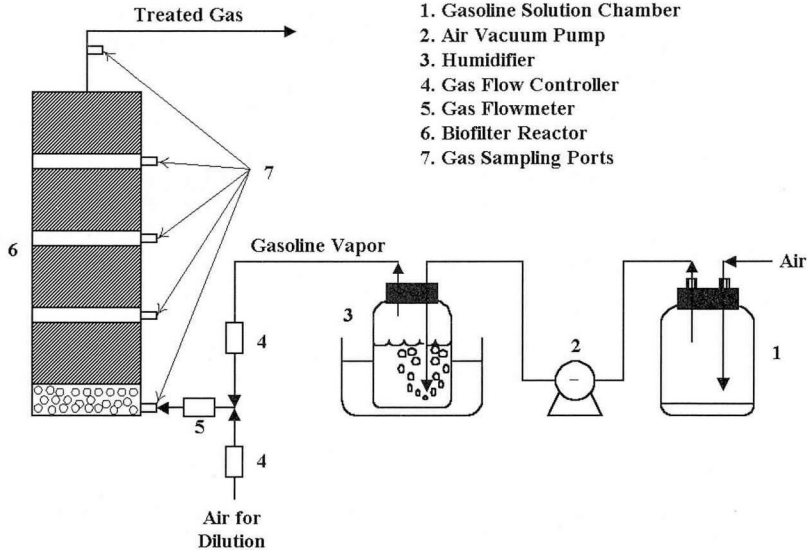
적 많은 입력자료가 필요하지 않은 모델이다. 아세톤이나 MEK와 같은 헨리상수가 낮은 화합물들은 바이오필름내에 쉽게 흡수, 흡착이 되므로 미생물에 의한 오염물질 분해속도가 제한인자가 되며, 스티렌과 같은 높은 헨리상수의 화합물은 오염물질의 바이오필름 내로의 확산속도가 제한인자가 된다<sup>9)</sup>. 일반적으로 오염가스가 고농도로 유입될 경우에는 0차 반응속도에 따라 분해가 되며, 저농도일 경우에는 1차 반응속도에 따라 분해가 된다<sup>1,10)</sup>.

현재까지 바이오필터의 동력학적 연구는 대부분 단일물질 중심을 실시되었으며, 가솔린과 같이 여러 가지 물질이 혼합되어 있는 경우에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 여러 가지 화합물들의 혼합물질인 가솔린 휘발가스의 바이오필터 처리시 가스농도 및 가스속도에 따른 오염물질의 제거특성을 동력학적으로 해석하고자 하였다.

### 2. 실험재료 및 방법

#### 2.1 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 가솔린휘발장치, 진공흡인펌프, 유입가스 가습장치(humidifier), 바이오필터 반응기, 이산화탄소 포집장치 등으로 구성되어 있다(Fig. 1). 가솔린 휘발을 위한 반응기로는 테프론



(Fig. 1) Experimental schematic used in this study.

뚜껑이 달린 약 4L의 유리병을 사용하였다. 유리병은 진공흡인펌프(GAST Vacuum Pumps, DOAP104AA)와 연결하여 펌프가동시 가솔린휘발장치 내부가 감압되면서 가솔린이 자연스럽게 휘발될 수 있도록 하였다. 바이오필터 충전물질의 수분손실을 최소화하기 위하여 유입가스는 가습장치를 통과시켰다. 바이오필터 반응기는 내경이 5cm, 높이가 100cm인 원통형 투명아크릴로 제작하였다. 반응기 하부에는 응축수를 배출하기 위한 배수파이프(drainage pipe)를 설치하였다.

## 2.2 실험재료 및 성상

가솔린은 K대학교 부근의 주유소에서 구입한 것을 사용하였다. 충전물질로는 난지도 퇴비화시험시설에서 생산된 퇴비를 2mm 체로 거른 후 통과한 것만을 사용하였다. 이 퇴비는 음식쓰레기에 폐목재(공극개량제)를 혼합하여 생산된 것이다. 퇴비의 용적밀도는 약 770kg/m<sup>3</sup>, 수분보유능력은 73%, pH는 8.8, VS는 67% 정도이었으며, 중금속 분석결과는 모두 지정폐기물 기준치미만이었다.

## 2.3 실험조건 및 방법

반응기는 외부온도에 의한 영향을 배제하기 위하여 20℃로 설정된 항온조내에 설치하였다. 초기 수분함량은 수분보유능력(field capacity)의 약 70%로 조절하였다. 가스는 각각 0.2L/min과 0.5L/min의 유량으로 상향류식으로 유입하였다. 이를 가스유입속도로 환산하면 각각 6m/hr와 15m/hr가 된다.

## 2.4 분석방법

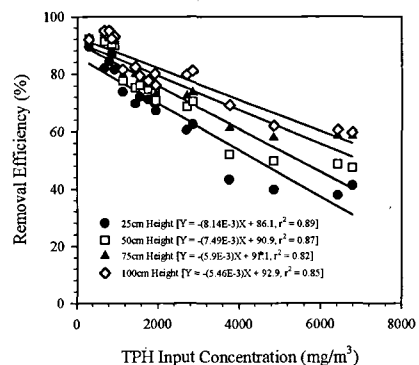
배가스는 핸드샘플러(hand sampler)를 이용하여 흡인하였으며 흡인된 가스는 활성탄칼럼(SK, Cat. No. 226-01)에 흡착시켰다. 활성탄칼럼은 길이 7cm, 외경 6mm, 내경 4mm의 크기를 가지고 있으며 유기화합물에 대한 흡착능력이 우수하다. 활성탄의 최대흡착능력은 0.18 mg TPH/mg(활성탄)이었다. 시료를 흡착한 활성탄은 분리하여 바이알에 넣은 다음 용매를 1mL 넣어 30분간 방치하여 탈착하였다. 탈착용매로는 검출물질의 피크와 중첩이 되지 않도록 메틸렌클로라이드(methylene chloride)를 이용하였다. 탈착용매는 불꽃이온화검출기가 장착된 가스크로

마토그래프(Hewlett Packard 5890 II)로 분석하였다. TPH 표준용액은 본 실험에 사용된 재료와 동일한 가솔린을 이용하여 무게비로 조제하였다.

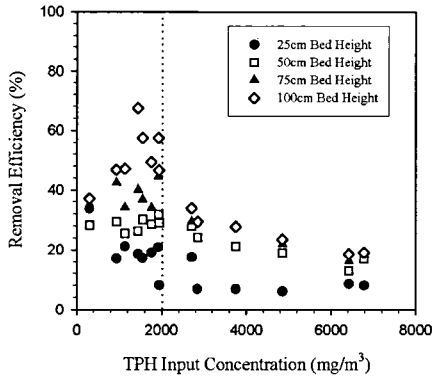
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 유입속도에 따른 가솔린 휘발가스의 농도별 제거특성

가스유입속도는 바이오필터 기술의 중요한 운전인자 중의 하나이다. 가솔린 TPH의 시간에 따른 제거특성 및 유입부하량과 제거능력과의 관계 등은 이미 검토한 바 있다<sup>11,12)</sup>. [Fig. 2]는 약 3개월의 운전기간 동안 6m/hr로 가솔린 가스를 주입할 경우 유입농도에 따른 TPH 제거효율을 충전높이별로 나타낸 것이다. 15일차까지는 낮은 유입농도에도 불구하고 안정적인 제거효율을 나타내지 못하였다. [Fig. 2]의 자료들은 약 80%의 안정적인 제거효율을 나타낸 20일차 이후의 자료만을 플롯팅한 것이다. 전체적으로 유입농도가 증가하면서 제거효율은 감소하는 경향을 보였다. 고농도일수록 유입부(0-25cm 깊이)에서의 제거효율이 크게 감소하였으나 충전깊이가 증가하면서 상부에서의 제거효율도 증가하였다. 그러나 2,000mg TPH/m<sup>3</sup> 이하의 농도에서는 충전깊이가 증가하여도 제거효율은 크게 증가하지 않았다. 가장 높은 농도인 약 7,000mg TPH/m<sup>3</sup>에서는 25cm와 100cm 깊이에서의 제거효율이 각각 약 40%와 60%이었으며, 충전깊이를 증가시킴으로써 20%정도의 제거효율이 증가



[Fig. 2] Influent concentration of gasoline TPH and removal efficiency during compost biofilter operation at the gas velocity of 6m/hr (EBRT=10min).



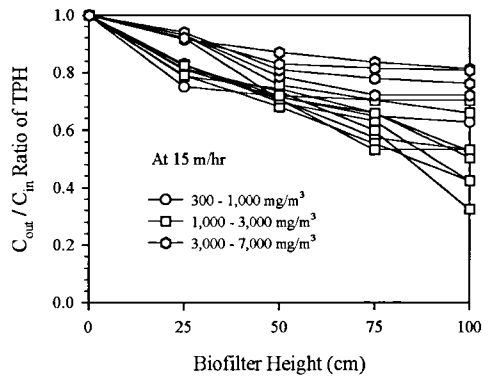
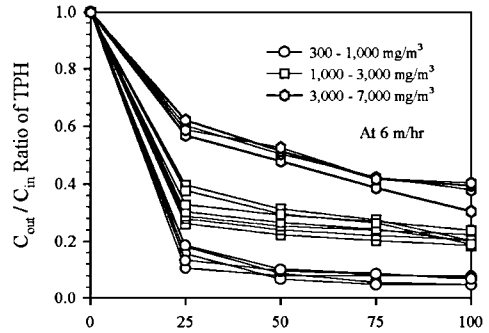
(Fig. 3) Influent concentration of gasoline TPH and removal efficiency during compost biofilter operation at the gas velocity of 15m/hr (EBRT=4min).

되었다. 유입농도의 증가에 따른 제거효율의 감소는 1차직선으로 표현가능하였다. 100cm 깊이에서의 관계식은  $Y = -(5.46 \times 10^{-3})X + 92.9$ 로 표현할 수 있었다( $r = 0.85$ ). 이 식에 의하면 80% 이상의 제거효율을 얻기 위해서는 유입농도가 2,360mg/m³ 이하이어야 한다. 가장 높은 농도인 약 7,000mg TPH/m³일 경우 제거효율은 약 55%가 된다.

15m/hr의 속도로 가스를 주입하는 경우 가스유입농도와 제거효율의 관계를 살펴보면 낮은 농도에서도 충전깊이가 증가할수록 제거효율이 증가함을 볼 수 있다(Fig. 3). 그러나 전체적인 제거효율은 6m/hr로 주입하는 경우보다 낮았으며 2,000mg TPH/m³ 이상의 농도에서는 100cm의 충전깊이에서도 50% 이상의 제거효율을 얻기는 어려웠다. 6m/hr, 2,000mg TPH/m³과 15m/hr, 800mg/m³로 가스를 유입할 때에는 가스부하량이 서로 동일하다. 두 경우에 6m/hr, 2,000mg TPH/m³으로 가스를 유입하는 경우의 오염물질 제거능력은 약 9.6g TPH/m³(충전물질)/hr로서 후자의 약 5.8g TPH/m³(충전물질)/hr보다 더 높았다. (Fig. 2)와 (Fig. 3)을 종합적으로 검토하여 보면 가스주입농도는 약 2,000mg TPH/m³이하로 하는 것이 바람직하며, 가스속도를 통제하는 것이 가스농도를 통제하는 것보다 더 중요하였다.

3.2 1차 반응모델

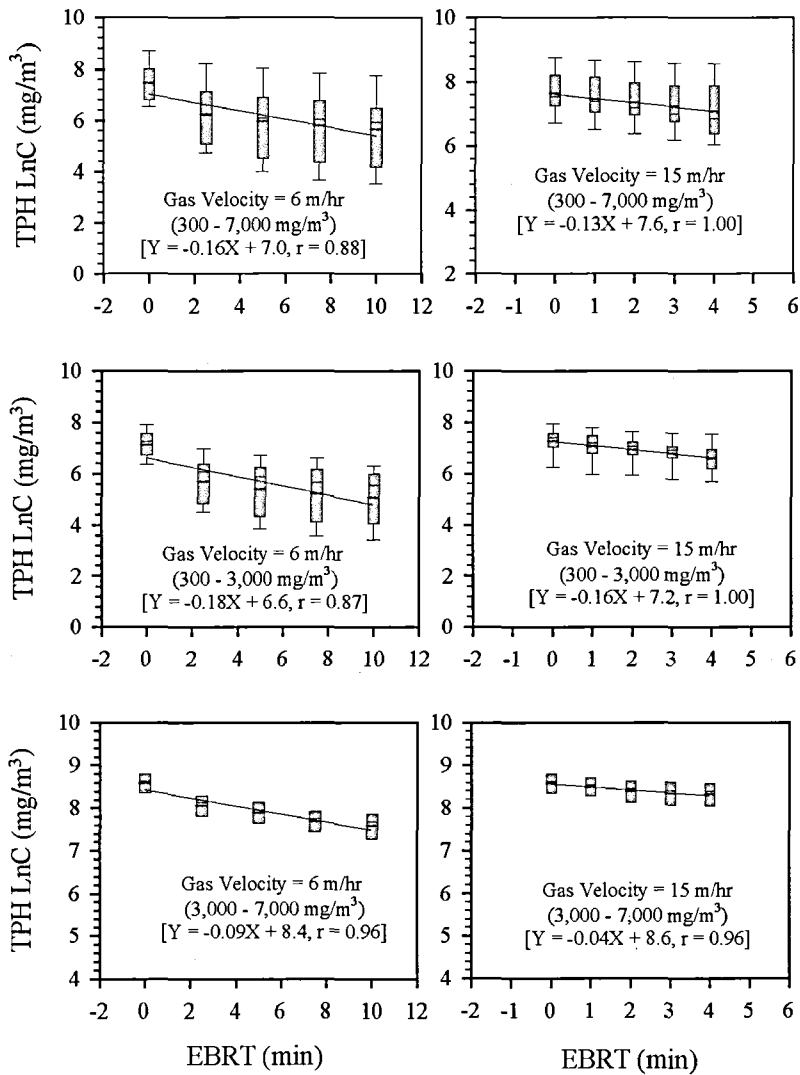
6m/hr와 15m/hr의 가스속도에서의 바이오필터 각 충전깊이에서의 유입농도에 대한 유출농도의 비를 살펴보았다(Fig. 4). 6m/hr에서는 유입농도가 약



(Fig. 4) Concentration profiles for gasoline TPH at the gas velocities of 6 and 15m/hr.

3,000mg/m³ 이하일 때에 약 60% 이상이 25cm 충전높이에서 제거가 되었다. 특히 약 1,000mg/m³ 이하일 경우에는 25cm 충전높이에서의 제거량이 80% 정도에 달하였다. 유입부에서 제거가 높게 이루어지는 것은 하부에서의 미생물농도가 가장 높기 때문인 것으로 사료된다. 다른 연구자들은 이러한 결과를 유입부에서의 높은 이산화탄소 발생량과 미생물량으로 설명하고 있다<sup>33,14)</sup>. 15m/hr에서는 고농도 뿐만 아니라 저농도에서도 25cm 충전깊이에서 제거되는 양은 20% 정도이었다. 이는 15m/hr의 가스속도에서는 가스의 흐름이 빨라서 오염물질이 흡수, 확산 등에 의한 물질 전달속도에 제한을 받기 때문인 것으로 판단된다.

바이오필터가 경제성을 갖기 위해서는 농도를 3,000mg/m³ 이하로 주입하여야 한다<sup>15)</sup>. 본 고에서는 전체 농도에 대하여 뿐만 아니라 농도범위별로도 동력학적 연구를 실시하였다. 농도범위는 문헌에 근거하여 일반적으로 제시되는 최대 농도인 3,000mg/m³를 기준으로 분류하였다. 체류시간에 따른 오염물질 농도의



(Fig. 5) TPH concentration in biofilter plotted in accordance with the first-order model as a function of in let concentration.

변화를 0차 반응모델과 1차 반응모델에 각각 적용한 결과 1차 반응모델이 더 적합하였으므로 이에 대해서만 고찰하였다. 반응속도상수는 농도의 평균값을 사용하여 구하였다. 가스유입농도별, 가스유입유속별로 1차 반응속도상수(k)와 반감기를 [Table 1]에 나타내었다. 전체적으로 상관계수는 0.87 이상으로 높았다. 전체농도인 300~7,000mg/m³를 살펴보면 6m/hr와 15m/hr에서 k값이 각각 0.16/min과 0.13/min으로 6m/hr에서 높은 값을 나타내었다[Fig. 5, Table 1]. 반감기는 각각 4.3분과 5.3분이었다. 이를 농도별로

좀 더 구체적으로 살펴보았다. 3,000mg/m³ 이하의 저농도에서는 6m/hr와 15m/hr에서 k값이 각각 0.18/min과 0.16/min으로 6m/hr에서 다소 높은 값을 나타내었다[Fig. 5, Table 1]. 단일 물질을 처리한 다른 연구자들의 결과<sup>16,17,18)</sup>를 살펴보면 k값이 스티렌은 0.64~2.2/min, MEK는 0.57~4.85/min 이상, 그리고 아세톤은 0.7~7/min 이상으로 대체적으로 본 연구의 결과보다 높게 나타났다. 이는 바이오필터 처리특성상 단일물질 처리가 더 용이하기 때문이다. Lu 등(2000)<sup>19)</sup>은 BTEX를 혼합한 경우와 각각의 단일물

[Table 1] Estimation of Kinetic Parameters based on the First-order Model

TPH Concentration (mg/m <sup>3</sup> )	Gas Velocity (m/hr)	k(1/min)	Half-Life <sup>a)</sup> (min)
300~7,000	6	0.16 (0.88) <sup>b)</sup>	4.3
	15	0.13 (1.00)	5.3
300~3,000	6	0.18 (0.87)	3.9
	15	0.16 (1.00)	4.3
3,000~7,000	6	0.09 (0.96)	7.7
	15	0.04 (0.96)	17.3

a) Time when a half of inlet concentration is removed

b) Correlation coefficient

질로 주입한 경우 단일물질의 처리효율이 더 높았다고 보고하였다. 고농도인 3,000~7,000mg/m<sup>3</sup>의 농도를 비교하여 보면 6m/hr일 때의 값(0.09/min)이 15m/hr일 때의 값(0.04/min)보다 2배 이상 높았다. 이는 고농도에서는 가스유입속도가 제한인자로서 작용한다는 것을 의미한다.

#### 4. 결론

본 연구는 가솔린 휘발가스의 바이오필터 처리시 분해특성을 동력학적으로 평가하고자 수행되었으며 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 6m/hr의 속도로 가스를 주입할 경우 3,000mg/m<sup>3</sup>미만의 농도에서는 약 60%가 유입부분인 하층 25cm높이에서 제거되었다.
- 2) 가솔린 휘발가스의 제거특성은 1차 반응모델로 표현하기에 적합하였으며, 0.87이상의 높은 상관도를 나타내었다.
- 3) 3,000mg/m<sup>3</sup> 이하의 저농도에서는 6m/hr와 15m/hr에서 k값이 각각 0.18/min와 0.16/min이었다. 이 이상의 고농도에서는 6m/hr일 때의 k값(0.09/min)이 15m/hr일 때의 k값(0.04/min)보다 2배 이상 높았다.
- 4) 가솔린 휘발가스를 80% 이상제거하기 위해서는 100cm 충전높이에서 농도를 2,000mg/m<sup>3</sup> 이하로 주입하되 6m/hr의 가스유입속도를 유지시켜 주는 것이 필요하였다.
- 5) 바이오필터 운전조건 중 가스속도를 통제하는 것이 가스농도를 통제하는 것보다 더 중요하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(981-1206-018-1) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Devinny, J.S., Deshusses, M.A., and Webster, T.S., "Biofiltration for Air Pollution Control", Lewis Publishers(1999).
2. Hwang, S.J. and Tang, H.M., "Kinetic Behavior of the Toluene Biofiltration Process", J. AWMA, Vol.47, Jun., pp664-673(1997).
3. 남궁완, 박준석, 이노섭, "바이오필터 기술의 원리와 적용에 관한 고찰", 한국유기성폐자원학회지, 8(1), pp.60-68(2000).
4. Devinny, J.S. and Hodge, D.S. "Formation of Acidic and Toxic Intermediates in Overloaded Ethanol Biofilters", J. AWMA, Vol.45, Feb., pp125-131(1995).
5. Shareefdeen, Z., Baltzis, B.C., Oh, Y.S., and Bartha, R., "Biofiltration of Methanol Vapor", Biotech. & Bioeng., Vol.41, pp512-524(1993).
6. Deshusses, M., Johnson, C.T., and Leson, G., "Biofiltration of High Loads of Ethyl Acetate in the Presence of Toluene", J.

- AWMA, Vol.49, Aug., pp973-979(1999).
7. Yang, Y and Allen, E.R., "Biofiltration Control of Hydrogen Sulfide.2. Kinetics, Biofilter Performance, and Maintenance", J. AWMA, Vol.44, Nov., pp1315-1321(1994).
  8. Ottengraf, S.P.P., "Exhaust Gas Purification", Biotechnology Vol.8 edited by Rehm, H.J. and Reed, G., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim(1986).
  9. Lackey, L.W., Gamble, J.R. and Holt, M.T., "Feasibility Testing of Biofiltration Technology for Remediating Air Contaminated by a Boat Manufacturing Facility", J. AWMA, Vol.48, Jun., pp711-720(1998).
  10. Zilli, M., Fabiano, B., Ferraiolo, A., and Converti, A., "Macro-Kinetic Investigation on Phenol Uptake from Air by Biofiltration: Influence of Superficial Gas Flow Rate and Inlet Pollutant Concentration", Biotech. & Bioeng., Vol.49, pp.391-398(1996).
  11. 남궁완, 박준석, "퇴비를 이용한 가솔린 오염토 양증기추출 배가스의 바이오필터 처리", 한국토양환경학회지, 4(3), pp.25-33(1999).
  12. 남궁완, 박준석, 인병훈, 박용진, "가스주입모드가 가솔린 배가스의 바이오필터 처리효율에 미치는 영향", 한국폐기물학회지, 17(4), pp.497-504(2000).
  13. Morales, M., Revah, S., Auria, R., "Start-Up and Effect of Gaseous Ammonia Additions on a Biofilter for the Elimination of Toluene Vapors", Biotech. & Bioeng., 60(4), pp483-491(1998).
  14. Vaughn, B., Jones, W., and Wolfram, J., "Vapor Phase Bioreactor Evaluated for Performance in Degrading Aromatic Compounds with Novel Pseudomonas" 48th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, pp393-405(1993).
  15. Leson, G. and Winer, A., "Biofiltration: An Innovative Air Pollution Control Technology for VOC Emissions", J. AWMA, 41(8), Aug., pp1045-1054(1991).
  16. Montgomer, J.H. and Welkom, L.M., "Groundwater Chemicals Desk Reference", Lewis Publishers, Michigan, p484(1990).
  17. USEPA, "Health and Environmental Effects Profile for Methyl Ethyl Ketone", Office of Solid Waste and Emergency Response, Environmental Criteria and Assessment, Cincinnati, OH, ECAO-CIN-P143(1985).
  18. Hine, J. and Mookerjee, P.K., "The Intrinsic Hydrophilic Character of Organic Compounds. Correlations in Terms of Structural Contributions", J. Org. Chem., 40(3), pp292-298(1975).
  19. Lu, C., Chu, W. and Lin, M.R., "Removal of BTEX Vapor from Waste Gases by a Trickle Bed Biofilter", J. AWMA, Vol.50, Mar., pp411-417(2000). ☐