

# 파일럿 규모 바이오필터를 이용한 정밀화학공장 배출가스의 처리

류희욱<sup>1</sup> · 이태호<sup>2</sup> · 박창호<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>승실대학교 환경화학공학과, <sup>2</sup>(주)바이오세인트, <sup>3</sup>경희대학교 공과대학 화학공학과 · 그린에너지센터 · 산학협력기술연구원

## Treatment of gas from the vent of a fine chemical plant using a pilot-scale biofilter

Hee Wook Ryu<sup>1</sup>, Tae Ho Lee<sup>2</sup>, and Chang-Ho Park<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical and Environmental Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea.

<sup>2</sup>Research Institute of Biological and Environmental Technology, Biosaint Co., Anyang 431-070, Korea.

<sup>3</sup>Department of Chemical Engineering · Green Energy Center · Industrial Liaison Research Institute, Kyung Hee University, Yongin-si, 446-701, Korea.

**Abstract** A pilot-plant biofilter (1750 mm W × 2750 mm L × 2000 mm H) packed with polyurethane foam (20 mm W × 20 mm L × 20 mm H) was installed in an fine chemical plant emitting gas streams containing ethyl alcohol, ethyl acetate, and dichloromethane. The biofilter was successfully operated for 30 days under highly fluctuating incoming concentrations (maximum 3500 ppm) at a residence time of 36 and 60 sec. Both ethyl alcohol and ethyl acetate were removed more than 95%, but dichloromethane removal was less than 50%. Malodor was also removed more than 90% from 17 days after start up.

**Keywords:** pilot-plant biofilter, ethyl alcohol, ethyl acetate, dichloromethane, malodor

### 서 론

바이오필터기술은 비교적 조작이 간편하고 운전비용이 비교적 저렴하여 특히 저농도의 휘발성 유기화합물 (volatile organic compound, VOC) 및 휘발성무기화합물 (volatile inorganic compound, VIC)을 제거하는데 유용하다(1, 2). 그러나 바이오필터에 관한 연구결과는 실험실 규모의 소규모 장치에서 최적 운용조건(3, 4), 유용한 균주(5-7), 실용적인 담체(8-10) 등에 관하여 얻어진 것이 대부분이기 때문에 실제규모와 상황에서의 정정보로 활용하기에는 미흡하다(11). 최근 pilot-scale의 바이오필터를 이용한 톨루엔 제거 실험 결과가 보고된 바 있으나(12) 이 역시 유입된 톨루엔이 현장에서 발생된 상황이 아닌 순수톨루엔으로부터 증발

시킨 것이었다. 이렇게 실험실 규모의 실험이나 순수물질을 이용한 실험에서 특정 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있는 최적조건을 얻었다 할지라도 실제규모 (full scale)의 현장에서 예상치 못한 상황이 발생할 수 있다. 예를 들어 부하량, 온도, 습도 등의 변화가 심하거나 성능을 저하시키는 미세성분이 포함되어 있으면 바이오필터 성능이 큰 장애를 받을 수 있다(13). 따라서 조금 더 현실성 있는 실험 자료를 얻기 위해서는 실제 오염원이 발생하는 현장에 pilot-scale의 바이오필터를 설치하여 바이오필터의 성능을 시험하는 연구가 필요하다. 특히 고농도 오염물질이 순간적으로 유입되는 현장의 돌발적 상황에서도 pilot-scale 바이오필터가 장시간 안정적으로 기능을 수행하는지를 시험해 보는 것이 중요하다. 본 연구에서는 T사 정밀화학공장 현장에 pilot-scale의 바이오필터장치를 설치하였으며, 이 바이오필터 장치가 접착제 및 코팅제 작업공정에서 발생하는 VOC 물질 (ethyl alcohol, dichloromethane과 ethyl acetate의 혼합물)을 안정적으로 제거할 수 있음을 보여주었다.

### \*Corresponding author

Tel: +82-31-201-2531, Fax: +82-31-204-8114

e-mail: chpark@khu.ac.kr

## 재료 및 방법

### Pilot 바이오필터 설계 제작 및 제약공정과의 연결

본 연구에서 사용된 pilot-scale 바이오필터는 총 담체량이 3,000 L 충전되는 크기로서 본체 재질은 약품탱크 및 연결배관, 약품조 보호시설 및 제어판 등의 일부 부품을 제외하고는 스테인레스 (SUS)로 제작되었다. 외형은 1750 mm W × 2750 mm L × 2000 mm H 이며, 이동설치가 가능한 portable한 형태로 제작되었다. 20 mm × 20 mm × 20 mm 규격의 폴리우레탄 (PU, Sesilsponge, Korea) 담체를 1700 mm W × 1700 mm L 의 공간에 1 m 높이로 충전하였고, 바이오필터는 이 크기의 충전층 2단을 쌓아서 제작되었다. 담체내에 접종한 균주는 *Rhodococcus* sp. 이며 바이오세인트(주) 자체보유 균주로서 알코올류, 에틸 아세테이트, *n*-헥산 등의 VOC처리용으로 적응된 균주이다. 바이오필터내에 자동교반장치를 부착하여 바이오필터 유입 유출간의 압력강하가 살수하지 않은 상황에서 50 mm H<sub>2</sub>O 이상이 되면 막힘이 진행되는 것으로 간주하고 Programming Logic Controller (PLC)에 의해 담체 교반장치가 작동하여 담체가 교반되도록 하여 바이오필터의 막힘 현상을 방지하였다. 살수 중에는 자동교반을 하지 않으며 살수 완료 5분 후에 차압이 50 mm H<sub>2</sub>O 보다 높은 경우에 자동교반을 하였다. 바이오필터 하부에 수분 및 배지를 자동공급하기 위한 수조와 배지공급장치, pH probe 및 조절 장치를 부착하였고 배지의 조성은 다음과 같았다; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1.5 g/L, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 12 H<sub>2</sub>O 9 g/L, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 g/L, CaCl<sub>2</sub> 12 H<sub>2</sub>O 0.01 g/L, MgSO<sub>4</sub> 0.15 g/L. 담체 상부에는 스프레이 노즐을 4개 설치하고 주기적으로 (12시간에 5분간 30 L/min 속도로) 살수하여 담체내의 pH 변화를 방지하고 배지를 공급하였다. 중화제 (NaOH) 및 배지 저장을 위해 50 L 약품 통 2개를 설치하였다. pH 조절은 설치된 pH probe와 연동하여 NaOH가 자동적으로 주입되게 하였고 배지는 pump로 설정된 타이밍에 주입되게 하였다.

T사 정밀화학공정과 본 연구에서 사용한 바이오필터 설치 위치를 전체 공정의 모식도(Fig. 1)에 표시하였다. 본 연구에서는 고농도 VOC물질이 함유된 반응기 발생 가스에 바이오필터 장치를 설치하였다. 단, 반응기 발생 가스에 염화수소 (HCl)가 포함되어 있으므로 1차 Wet scrubber에서 염화수소 제거한 후 바이오필터로 유입하였다.

### 분석방법

T사 정밀화학공장에서 발생하는 가스는 가스발생이 적은 코팅제 공정 (coating process, CP)과 가스발생이 많은 접착제 공정 (adhesive process, AP)이 비정기적으로 변화하며 유입농도의 변화가 심한 특성이 있었다. 두 공정에서 발생하는 가스의 성분은 거의 동일하였다. 바이오필터

의 입·출구가스 분석은 가스를 3 L Teddler bag (OMI, Japan)에 포집 한 후 1 ml gas-tight 실린지를 이용하여 샘플링하고, 가스 크로마토그래피 (HP 5890 series II plus, Hewlett-Packard Co., USA)를 이용하여 분석하였다. 검출기는 FID (Flame Ionization Detector)를, 컬럼은 DB-WAX (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm, J&W Scientific, USA)를 이용하였고, 주입부와 검출부의 온도는 230℃이고, 오븐은 150℃로 등온조작하였다. Make-up gas와 carrier gas는 질소를 사용하였다. 일반적인 total hydrocarbon (THC) 가스 성분분석은 THC meter (Telegram, UK)를 통해 현장에서 분석하여 in-situ monitoring하였다.

Table 1. Operating conditions of the pilot-scale biofilter

| conditions    | air flow rate (m <sup>3</sup> /min, CMM) | residence time (sec) | space velocity (SV)   |
|---------------|------------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| A (day 1~20)  | 3.2                                      | 36                   | ≈ 100 h <sup>-1</sup> |
| B (day 21~30) | 1.1                                      | 60                   | ≈ 60 h <sup>-1</sup>  |

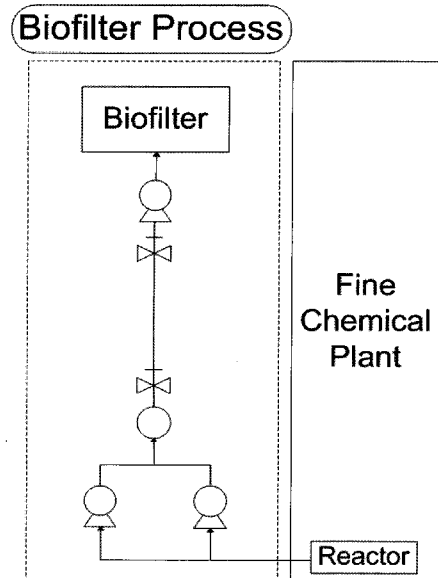


Fig. 1. Schematic diagram of a pilot-scale biofilter installed in a fine chemical plant.

## 결과 및 고찰

### Total Hydrocarbon (THC)의 제거

T정밀화학공장 현장에 설치된 pilot-scale의 바이오필터를 ethyl alcohol, dichloromethane 및 ethyl acetate가 포함된 현장의 실제 배출가스가 유입되는 조건에서 30일간 성공적으로 가동하였다. 사용된 운전조건은 2가지로서 집중후 20일간은 조건 A (체류시간 36초) 그리고 21일

부터 30일까지는 조건B (체류시간 60초)이었다(Fig. 2). 미생물 접촉 후 초기 적응 기간을 거쳐 약 5일 후 부터는 total hydrocarbon (THC) 제거효율이 급격하게 증가하며 바이오필터가 안정화되었으나 공정 특성상 간헐적으로 유입 농도의 급격한 증가(2000 ppm 이상, 최고 3500 ppm)가 있을 때 일시적으로 제거효율이 급격하게 감소하였다. 특히 코팅공정 (coating process, CP) 보다 접착제공정 (adhesive process, AP)으로 부터 매우 높은 VOC가 유입되었다. 체류시간 36초인 조건 A에서는 공정특성상 반응이 급격하게 진행됨에 따라 유입농도가 급격하게 올라가는 경우 THC의 제거효율이 만족스럽지 못하므로 21일째부터는 체류시간을 60초로 늘려서 운전하였다. 그 결과 순간적으로 고농도가 유입된 경우 (24일째) 76.5%의 제거효율을 나타낸 것을 제외하고는 84.4% 이상의 높은 제거효율을 나타내었다. 이것은 아래 개별물질의 제거 section에 설명되어 있는 것처럼 ethyl acetate와 dichloromethane의 분해율 상승에 기인하며 ethyl alcohol의 경우에는 체류시간에 무관하게 높은 제거율을 보였다.

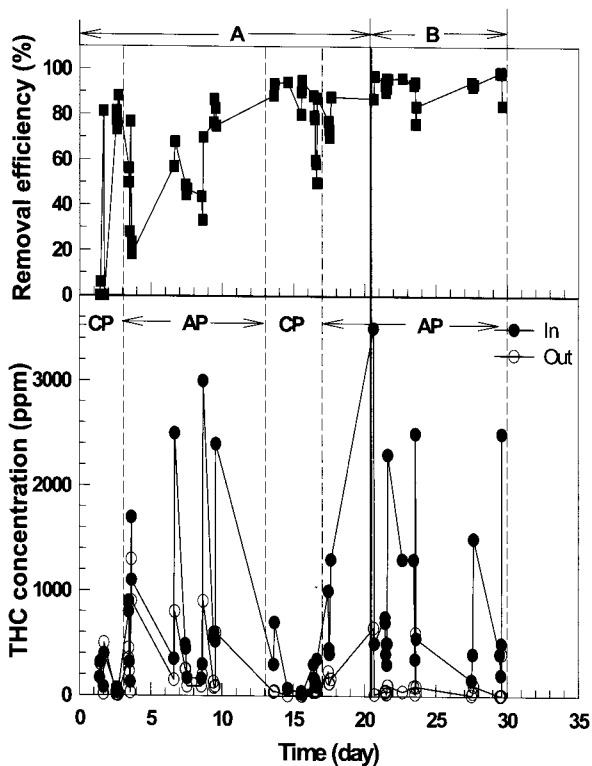


Fig. 2. Changes of removal efficiency and total hydrocarbon concentrations (THC) at the inlet and outlet of a pilot-scale biofilter installed in a fine chemical plant; ● inlet concentration, ○ outlet concentration, condition A (day 1~20), condition B (day 21~30), CP (coating process), AP (adhesive process).

본 연구대상인 정밀화학공정에서 극단적으로 높은 농도의 VOC를 매우 일시적으로 발생하므로 이를 scrubber 등

의 완충장치로 VOC를 1차 제거하여 바이오필터에 적용 가능한 영역인 600 ppm이하 농도로 조절되었을 때를 가정하여 제거 거동을 별도로 정리하였다(Fig. 3). 순간적으로 매우 높은 농도가 유입되는 접착제 공정의 경우에도 체류시간을 60초로 늘렸을 때 95% 전후한 제거효율을 나타내었다. 전체적으로 유출가스내 THC농도가 규제치인 50 ppm 이하 기준을 만족한 것을 보았을 때 바이오필터 앞쪽에 일시적으로 고농도 VOC를 흡수했다가 유입농도가 낮아진 상황에서 다시 방출하는 일종의 완충장치를 도입한다면 충분히 높은 효율을 나타낼 수 있을 것으로 사료된다.

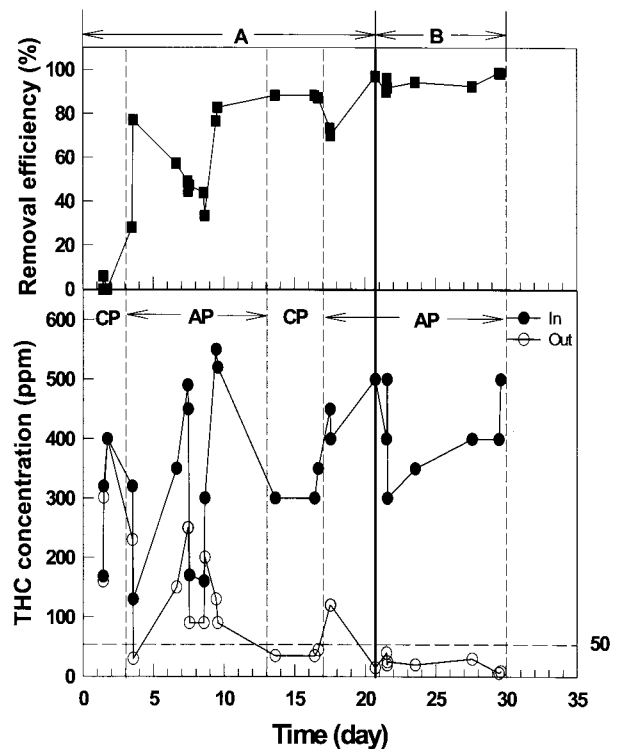


Fig. 3. Changes of removal efficiency and total hydrocarbon concentrations (THC) at the inlet and outlet of a pilot-scale biofilter installed in a fine chemical plant (Data having inlet concentrations less than 600 ppm were used); ● inlet conc., ○ outlet conc., condition A (day 1~20), condition B (day 21~30), CP (coating process), AP (adhesive process).

### 개별물질의 제거

T정밀화학공장에서 나오는 VOC 물질은 ethyl alcohol, dichloromethane, 그리고 ethyl acetate이었다. 개별 물질의 입출구 농도 및 제거효율을 Fig. 4에 나타내었다. ethyl alcohol의 경우 120~290 ppm 유입농도에 대하여 운전초기부터 91% 전후한 제거가 이루어졌으며 조건B (체류시간 60초)에서는 95% 전후한 높은 제거율을 보였다. 이렇게 ethyl alcohol의 분해가 원활하게 이루어진 것은 일반적으로 알코올류의 생분해도가 높기 때문이라고 사료된다.

Ethyl acetate의 경우에는 초기에는 제거효율이 낮았으나 체류시간이 60초로 길어진 시점 이후에는 660~1830 ppm의 고농도에서도 95%를 상회하는 높은 제거효율을 나타내어 전체 VOC면에서는 매우 높은 제거효율을 나타내었다. 반면 dichloromethane의 경우에는 체류시간 36초 기간에 10% 이하의 낮은 분해율을 보였고 체류시간이 60초로 길어진 후에도 제거율이 21~50% 수준이었다. 이 물질이 혐기조건에서만 분해가 이루어진다는 점에서 본 연구에서 사용한 바이오필터에서는 제거가 어려운 물질이었다. VOC 물질의 분해도를 3등급으로 분류할 때 알코올과 알데히드 등의 산화된 탄소화합물 (oxygenated carbon compounds)은 가장 분해가 쉬운 등급이지만 dichloromethane 등은 매우 난분해성으로 알려져 있다 (Deviny et al, 1999). 따라서 이러한 생분해도가 낮은 물질의 제거효율을 보다 높이기 위해서는 이러한 물질의 분해에 효능이 높은 미생물을 분리 배양하여 사용하거나 더 충분한 체류시간을 사용하면 도움이 될 것으로 사료된다.

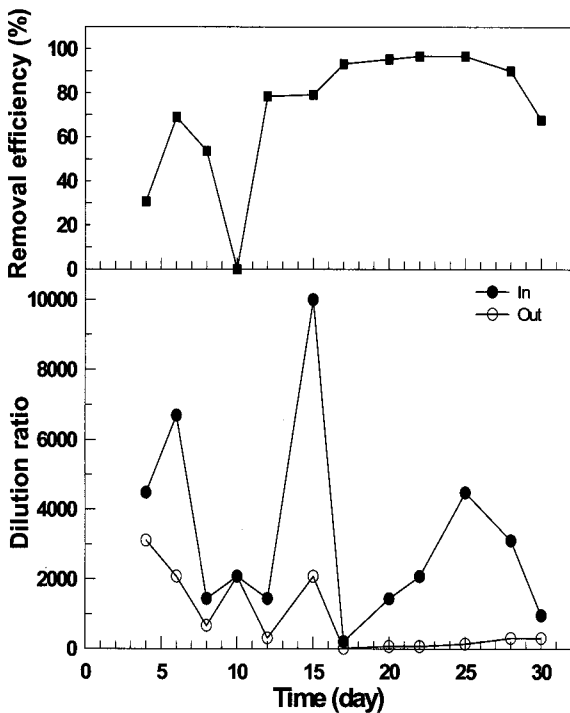


Fig. 4. Changes of removal efficiency and the strength of malodor for a pilot-scale biofilter installed in a fine chemical plant; ● dilution ratio of the inlet gas, ○ dilution ratio of the outlet gas.

바이오필터의 성능평가를 위해 Fig. 5에 제거율 (removal rate)을 표시하였다. Ethyl acetate와 ethyl alcohol을 더한 총 THC (dichloromethane은 제외)의 부하속도 (loading rate)가 150 g/m<sup>3</sup>·h 이하에서는 거의 100% 제거되었으나 그 이상의 loading rate에 대해서는 점차 제거효율이 저하되어 750 g/m<sup>3</sup>·h와 1380 g/m<sup>3</sup>·h loading rate에서 각각 90.7%와

75.2%의 제거효율을 나타내었다.

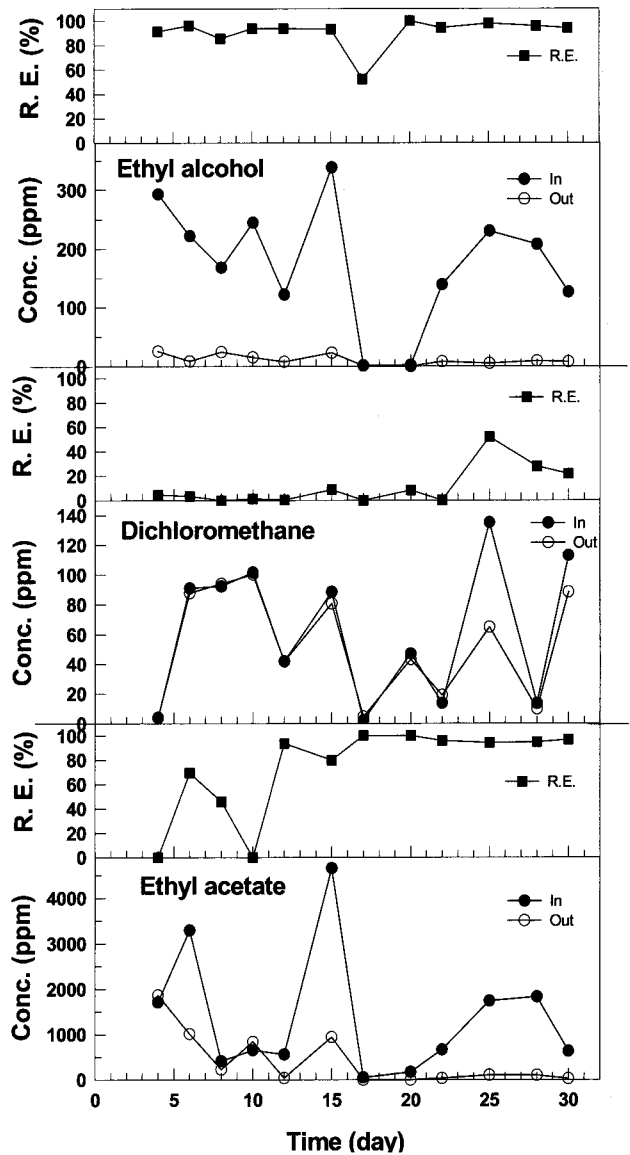


Fig. 5. Changes of removal efficiency and concentrations of ethyl alcohol, dichloromethane, and ethyl acetate at the inlet and outlet of a pilot-scale biofilter installed in a fine chemical plant; ● inlet conc., ○ outlet conc.

악취제거

바이오필터의 성능평가에서 오염물질의 제거효율 뿐만 아니라 악취저감 효과 역시 중요하다. 본 연구에 사용한 바이오필터의 악취저감 효과를 공기회석법에 의해 분석하였다(Fig. 6). 입구에서의 악취강도는 매우 변동이 심하여 낮은 경우는 약 1400배 이었으나 높은 경우에는 10000배 까지 증가하였다. 초기에는 비교적 제거효율이 낮았는데 이는 ethyl alcohol, dichloromethane, ethyl acetate 뿐만 아니라 그 분해산물에서 발생하는 악취정도도 반영되기

때문으로 사료되며 약 11일 이후부터는 이러한 악취도 제거되어 그 후 17일부터 90% 이상의 높은 제거효율을 나타내었다. 체류시간을 60초로 늘린 21일 이후에 악취제거효율이 더 높아졌다. 유입가스의 악취정도는 평균 2000~4500배 이었으나 안정화 이후 300배 이하로 배출되었다. 개별물질의 농도변화를 보면 악취가 강한 ethyl acetate가 거의 제거된 상황에서 악취강도가 현저하게 저감되었다. 이것은 T정밀화학공장 배기내의 주요 악취물질은 ethyl acetate로서 이 물질의 제거가 악취제거에 매우 중요한 역할을 하는 것을 나타낸다. 생분해가 어려운 dichloromethane은 상대적으로 취기가 낮으므로 공기회석법에 영향이 적었을을 알 수 있었다.

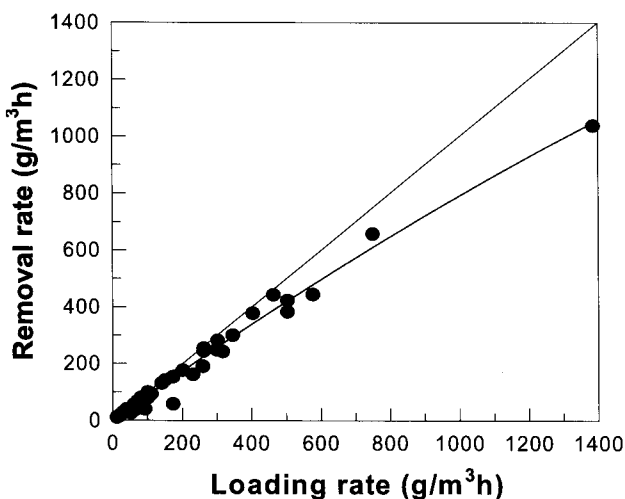


Fig. 6. Removal rate of ethyl acetate plus ethyl alcohol as a function of loading rate.

**자동교반, pH조절 및 온도**

바이오필터내에 담체 자동교반장치가 부착되어 압력강하가 일정치 이상을 초과하지 않도록 운전하였다. 운전 중 차압은 초기에는 지시침이 0에서 거의 변화 없었다. 그러나 고농도로 유입된 ethyl acetate의 분해속도가 빨라지면서 담체표면에 산이 축적되는 것을 방지하기 위해 살수 스프레이 시간을 늘리면서 차압도 증가하기 시작하였다. 스프레이 이전 30 mm H<sub>2</sub>O에서 스프레이 지속시 120 mm H<sub>2</sub>O까지 증가하였다.

바이오필터에의 부식, 미생물생장 저해 등 여러 가지 악영향을 우려하여 유입공기내 염화수소를 1차 wet scrubber에서 제거 한 후 유입시켰으며, 1~2일 (코팅공정) 동안은 0.5 ppm 이하로 거의 검출되지 않았으나, 3일째 (접착제 공정)에는 3~8 ppm까지 유입되었다. 그러나 두 공정에서 발생하는 염화수소 농도가 매우 낮으므로 염화수소에 의한 미생물에 성장저해는 거의 없을 것으로 생각된다. NaOH 자동주입장치에 의해 바이오필터내의 pH가 산성화되는 것을 방지하며 운전하는 것이 가능하였다. 수조내

유입수의 pH는 약 7.3에서 빠르게 산성화하는 경향이 있었으나 자동조절장치에 의해 중성으로 유지할 수 있었다.

고농도의 ethyl acetate 유입시 pH가 많이 떨어지면서 약품사용량이 많아졌다. 수조내부의 pH를 6.8로 유지하기 위하여 하루에 3 kg의 가성소다를 50 L에 녹인 약품이 거의 사용되었다. 유입가스의 온도는 대부분의 공장내 부공기가 유입됨으로 20~25°C 전후였다.

**요 약**

본 연구는 폴리우레탄 입방체 (20 mm W × 20 mm L × 20 mm H)를 담체로 사용하고 자동교반장치가 장착된 pilot-scale의 바이오필터 (1750 mm W × 2750 mm L × 2000 mm H)를 정밀화학공장 현장에 설치하여 30일간 막힘 현상 등 제반 문제없이 성공적으로 가동하였다. 정밀화학공장에서 발생하는 가스에 함유된 ethyl alcohol, ethyl acetate 및 악취의 제거효율이 각각 95%, 95% 및 90% 이었다. 반면 dichloromethane은 체류시간이 60초로 길어진 이 후에도 50% 이하에 머물렀다. 전체 데이터 중에서 유입공기내의 VOC 농도가 600 ppm이하인 조건인 경우만 따로 보았을 때 체류시간 36~60초의 가스공급조건에서 ethyl alcohol은 운전초기부터 91%를 전후한 제거율을 보였고, 체류시간 60초에서는 고농도 유입조건에서도 95%를 상회하는 제거율을 보였다. Ethyl acetate 는 초기에는 제거효율이 낮았으나 체류시간이 60초로 길어졌을 때 95%전후의 높은 제거효율을 나타내었다. 악취 또한 90% 전후한 높은 제거율을 나타내었다. 유입가스의 농도가 심하게 변화하고 순간적으로 고농도 (최고 3500 ppm)로 유입됨에도 불구하고 매우 높은 제거율 (1038 g/m³h)을 나타냄으로서 본 연구에서 사용한 pilot-scale 바이오필터의 성능이 우수하다는 것을 입증하였다.

**감 사**

본 논문은 2005학년도 1학기 경희대학교 교원교비 지원에 의해 연구되었습니다.

접수 : 2008년 10월 20일, 게재승인 : 2009년 2월 16일

**REFERENCES**

1. Devinny, J. S., M. A. Deshusses, and T. S. Webster (1999), *Biofiltration for Air Pollution Control*. Lewis Publishers, FL, USA.
2. Swanson, W. J. and Raymond, C. L. (1997), *Biofiltration:*

- fundamentals, design and operations principles, and applications *J. Environ. Eng.* **54**, 538-546.
3. Jung, I.-G. I.-H. Lee, S.-J. Choung, C. N. Kim, Y.-M. Koo, E. K. Kim, and C.-H. Park (2006), Biodegradation of toluene and dimethyl sulfide in a cocultured biofilter *KJChE* **23**, 34-37.
  4. Yoon, I.-K. and C.-H. Park (2002), Effects of gas flow rate, inlet concentration and temperature on biofiltration of volatile organic compounds in a peat-packed biofilter. *J. of Biosci. Bioeng.* **93**, 165-169.
  5. Jung, I.-G. and C.-H. Park (2005), Characteristics of styrene degradation by *Rhodococcus pyridinovorans* isolated from a biofilter. *Chemosphere* **61**, 451-456.
  6. Ryu, H. W., Y. H. Joo, Y. J. An, and K. S. Cho (2006), Isolation and characterization of psychrotropic and halotolerant *Rhodococcus* sp. YHLT-2 *J. Microbiol. Biotechnol.* **16**, 605-612.
  7. Jung, S. J., K.-H. Jang, E.-H. Sihm, S.-K. Park, and C.-H. Park (2005), Characteristics of sulfur oxidation by a newly isolated *Burkholderia* spp. *J. Microbiol. Biotechnol.* **15**, 716-721.
  8. Kam, S. K., K. H. Kang, and M. G. Lee (2005), Removal characteristics of ethyl acetate and 2-butanol by a biofilter packed with Jeju scoria. *J. Microbiol. Biotechnol.* **15**, 977-983.
  9. Kwon, H. H., E. Y. Lee, K. S. Cho, and H. W. Ryu (2003), Benzene biodegradation using the polyurethane biofilter immobilized with *Stenotrophomonas maltophilia* T3-c *J. Microbiol. Biotechnol.* **13**, 70-76.
  10. Singh, R. S., S. S. Agnihotri, and S. N. Upadhyay (2006), Removal of toluene vapour using agro-waste as biofilter media *Bioresour. Technol.* **97**, 2296-2301.
  11. Jorio, H., K. Kiared, R. Brezezinski, A. Leroux, G. Viel, and M. Heitz (1998), Treatment of air polluted with high concentrations of toluene and xylene in a pilot-scale biofilter *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **73**, 183-196.
  12. Ryu, H. W, S. J. Kim, K.-S. Cho, and T. H. Lee, Toluene degradation in a polyurethane biofilter at high loading *Biotech. Bioprocess Eng.* **13**, 360-365.
  13. Lipski, Q., Droegoe, A., Reichart, K., and Altendorf, K. H. (1997), Detection and diversity of styrene degrading microorganism from biofilters, in *Biological Waste Gas Cleaning, Proceedings of an International Symposium*, Prins, W. L. and van Ham, J., Eds., VDI Verlag GmbH, Dusseldorf, Germany, p265.