

대기오염제어를 위한 생물살수여과법에서 물질전달계수 실험평가방법에 관한 연구

원양수[†] · 조원근*

영남대학교 환경공학과
712-749 경북 경산시 대학로 280
*경북대학교 환경공학과
702-701 대구 북구 대학로 80

(2014년 9월 2일 접수, 2015년 3월 2일 수정본 접수, 2015년 3월 6일 채택)

Experimental Evaluation Method of Mass Transfer Coefficient on Biotrickling Filtration for Air Pollution Control

Yang-Soo Won[†] and Wan-Keun Jo*

Department of Environmental Engineering, Yeungnam University, 280 Daehak-ro Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea
*Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, 80 Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea
(Received 2 September 2014; Received in revised form 2 March 2015; accepted 6 March 2015)

요 약

생물학적 방법에 의한 대기오염물질 처리는 기존의 처리방법을 대체할 수 있는 방법으로 각광을 받고 있다. 생물학적 처리방법은 유기화합물 또는 악취가 포함된 저농도 고유량의 공기를 처리하는데 효과적이다. 생물살수여과법을 이용한 대기오염물질 제거에서 물질전달 연구는 공정 최적화를 위해 매우 중요한 부분이다. 본 연구에서는 3상의 물질전달이 이루어지는 생물살수여과법에서 기체/액체(살수액), 기체/고체(미생물), 액체/고체 물질전달 실험방법 개발과 물질전달 현상을 고찰하였다. 또한 본 연구에서는 각 상간에서 물질전달에 영향을 미치는 인자로 동적적체량, 기/액 유량비, 반응기내 미생물량, 살수액 순환량 등에 대해 고찰하였다.

Abstract – Biological treatment is promising alternative to conventional air pollution control method. Bioreactors for air pollution control have found most of their success in the treatment of dilute and high flow waste air streams containing volatile organic compounds and odor. The studies of mass transfer in biotrickling filters for air pollution control were of importance in order to control and optimize the purification process. The objectives of this study were to develop the experimental methodologies to evaluate the mass transfer coefficients of gas/liquid(trickling liquid), gas/solid(biomass) and liquid/solid in three phase biotrickling filtration. Also, this study characterized the influence factors on mass transfer such as dynamic holdup volume, gas/liquid flow rate ratio, biomass weight in reactor and recirculation rate of trickling medium for each phase of biotrickling filter.

Key words: Biofiltration, Biotrickling Filter, Air Pollution Control, Mass Transfer, Mass Transfer Coefficient

1. 서 론

생물학적 방법으로 대기오염물질을 처리하는 방법은 오래전부터 악취(H₂S, NH₃ 등)제거 방법으로 토양탈취방법이 널리 이용되어왔다[1]. 최근에는 생물학적 방법으로 다양한 종류의 대기오염물질을 제거하는 방법이 연구되고 있으며, 특히 광학스모그를 유발하는 휘발성 유기화합물(VOC: Volatile Organic Compound) 처리방법이

실용화 단계에 있다[2]. 현재 대기오염물질 VOC 처리에는 흡착, 소각, 촉매소각, 응축 등의 방법이 널리 이용되고 있다. 흡착방법은 흡착후 VOC 탈착시켜 최종적으로 처리하기 위해 후처리시설이 필요하고 흡착제 재생 등 운전비용이 많이 소요되며, 소각방법은 저농도 VOC를 처리하기 위해서는 비용이 많이 소요되는 등 여러 가지 문제점을 가지고 있다[3,4]. 반면 생물학적 처리방법은 10 g/m³ (toluene 기준 2430 ppm) 고농도에서부터 0.01 g/m³ 저농도 VOC를 포함한 배출가스를 10⁶ m³/hr 정도의 많은 유량을 처리할 수 있는 효과적인 방법이다[5-8]. 현재 산업체에서 배출되고 있는 VOC 배출농도와 유량을 감안한다면 생물학적 처리방법은 기존에 이용되어 왔던 대기오염 제어방법을 대체할 수 있는 경제성 높은 기술이다 [2,7,8].

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yswon@yu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

생물학적 처리방법은 공기중 VOC 처리에 있어 기존의 방법과 달리 end pipe 공정으로 친환경적인 방법으로써 부산물이 거의 없고, 물리/화학적 처리방법과 달리 화학약품을 사용하지 않으며, 폐수 발생이 없고, 에너지 사용량이 작은 장점이 있으나, 처리속도가 낮은 것이 단점으로 지적되고 있다[1,7,9]. 따라서 최근에는 생물반응속도와 처리효율을 증진시키기 위해 다양한 방법이 시도되고 있으며 그 중 한가지 방법이 생물살수여과법(biotrickling filtration)이다. 생물살수여과법은 생물여과법(biofiltration)에 비해 공정이 약간 복잡하나, 유지 관리(압력 강하가 적고, 중간생성물로 유기산이 생성되는 공정에서 pH 조절 용이성 등)가 쉽고 대기오염물질 종류와 농도 변화에 대한 대응력이 뛰어난 장점을 가지고 있다[7-9]. 생물살수여과법과 생물여과법에서 차이는 생물살수여과법은 생물여과법과 달리 생물막이 부착된 충전체에 영양염이 포함된 액체(살수액)가 살수되고 미생물층에서 오염물질이 분해된다는 점이며 기본원리는 유사하다[2,7].

생물살수여과법에서 대기오염물질 처리속도는 물질전달과 미생물 분해반응속도에 의해 결정되며, 대기오염물질 분해는 탑내 미생물층에 의해 이루어지므로 기체/액체(살수액), 기체/고체(미생물), 액체/고체간의 세 가지 과정을 통해 물질전달이 이루어진다[8,9]. 특히 생물살수여과법의 경우 탑내 미생물이 과량으로 성장될 경우 물질전달이 원활치 않아 제거효율 낮아지는 등 여러 문제점이 발생된다[7,10-12]. 따라서 생물살수여과법에서의 물질전달현상 고찰은 중요한 과제이나 이에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 생물살수여과법에서 물질전달에 관한 선행연구로는 미세 미생물막에서 물질전달에 관여하는 영향 인자에 대한 연구[13,14]와 운전인자에 따른 총괄물질전달 계수에 관한 연구[15] 등으로 한정되어 있다.

본 연구에서는 생물살수여과법의 물질전달현상 고찰을 위해 물질전달 기체/액체/고체 각 상간의 물질전달계수를 산정하는 실험방법을 개발하고, toluene 분해순응 생물살수여과법에서 생물학적 난분해성 물질인 MTBE(methyl t-butyl ether)[16,17]를 추적자로 실험결과를 통해 기,액, 고, 액/고 물질전달현상을 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

실험에 이용된 생물살수여과 실험장치는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에 나타낸바와 같이 toluene이 포함된 공기는 충전탑 상부로 주입되며, 미생물 영양염(N, P, K 및 각종 미량 미네랄 등 포함)이 함유된 살수액은 탑상부 노즐을 통해 탑 내에 분무된다. 탑상부에서 분무되는 살수액은 미생물 영양염과 수분을 공급하게 되며 공기에 포함된 VOC는 미생물 기질이 된다. 생물살수여과법은 기존의 기/액 흡수법과 같은 원리이며 충전체에 부착된 미생물에 의해 VOC가 분해되며, 탑상부에서 분무된 살수액이 탑하부 저장조에 모여지면 탑상부로 재순환되는 폐쇄계로 폐수가 발생되지 않는 공정이다.

생물살수여과법 재질은 투명한 PVC로 내경 15 cm, 탑 유효높이는 100 cm이며, 충전체는 1 inch 크기 PP pall ring(비표면적: 208 m²/m³, 공극율: 0.95)을 사용하였으며 자세한 반응기 재원은 Table 1과 같다. 탑내 미생물이 성장하면서 소비된 영양염 보충을 위해 미량 펌프를 이용하여 외부에서 일정량 살수액을 탑에 공급한다. 탑에 공급되는 VOC는 toluene으로 액상 toluene을 미량펌프로 주입하고 공기유량을 조절하여 농도와 부하량을 조정하여 탑에 주입하였다. 탑내 미생물은 소형 호기성 chemostat 반응기에서 순응된 미생물과

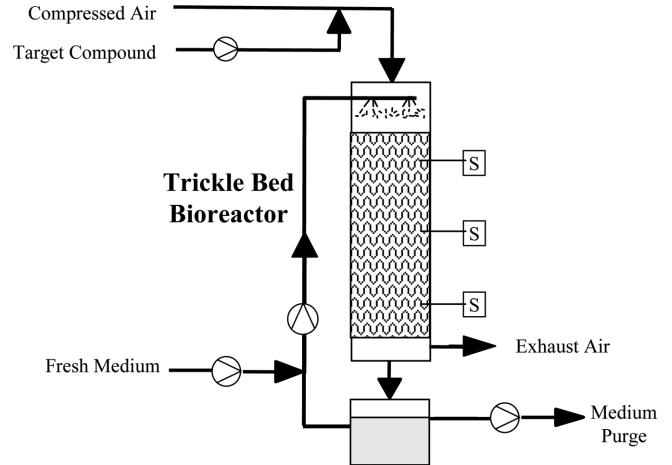


Fig. 1. Schematic diagram of biotrickling filter.

Table 1. Biotrickling bed specification

Specification	Dimension
Effective bed dimension (cm)	D:15, L:100
Effective bed volume (liter)	18.5
Packing material	2.5 cm Pall Ring
Effective surface area (m ²)	3.85
Nozzle type	Full cone 90°

짓은 도양을 채취한후 물과 혼합한후 위생거스로 여과한 혼합액을 탑내에 주입하여 접종시켰다. 미생물에 필요한 영양염 공급을 위해 살수액에 KH₂PO₄, KNO₃, NaCl 등 7종 염과 Fe 등 8종 미네랄을 첨가하였으며 자세한 성분과 농도는 선행연구[5]에 기술되어 있다.

물질전달실험전 toluene을 기질로 생물살수여과탑내 미생물을 성장시키기 위한 운전조건은 Table 2와 같다. 미생물을 성장시키기 전 plastic 충전체를 충전한 탑무게를 W₁이라고 하고, 살수액을 탑내 분무하고 살수액을 배수시킨후 탑 무게를 W₂라 한다. W₂와 W₁ 무게 차이가 살수액 정적정체량(static hold-up volume(SHV): 충전체에 부착되는 살수액량)이다. 탑내 미생물이 성장하고 정상운전중에 하면 순환펌프를 정지시킨후 살수액을 충분히 배수시킨 후 탑무게를 W₃라 하고 W₃와 W₂ 차이를 탑 내 미생물량으로 환산하였다. 탑내 미생물량을 주기적으로 측정하여 운전일 경과에 따른 탑내 미생물 성장속도를 측정하였다. 살수액 동적정체량(dynamic hold-up volume(DHV): 미생물막 표면에 흐르는 살수액량) 측정은 정상 운전중에 살수액 순환펌프를 정지시킨후 하부 저장조에 증가된 살수액량을 동적정체량으로 하였다.

Table 2. Summary of operating conditions for biotrickling filter

Operating parameters	Range
Toluene concentration (g/m ³)	0.12~3.0
Toluene load rate (g/m ³ ·h)	6~240
Gas empty bed retention time (min)	0.5~2.0
Superficial velocity of recirculated media (m/hr)	1.0~8.2
Gas superficial velocity (m/min)	0.5~2.0
Media space velocity (h ⁻¹)	1~8
Fresh media feed rate (liter/day)	3.9~11.4
Air & media temperature (°C)	22~25

물질전달실험에서 유입/배출되는 MTBE 농도는 DC pump를 이용하여 연속적으로 FID GC(SRI-8610B)에 주입하여 총유기탄소농도(Total Organic Carbon)로 분석하였으며, 분석결과는 처리장치(model: Vernier LabPro)를 이용하여 연속적으로 실시간 분석하였다. 액중 MTBE 농도는 HP-FFAP 분리관(50 m×0.32 mm)이 장착된 FID GC(HP 6890)를 이용하여 분석하였다.

3. 생물살수여과탑 물질전달현상 평가를 위한 실험방법 개발

생물살수여과탑내에는 Fig. 2에서와 같이 기체, 액체(살수액), 고체(미생물) 등 3상이 공존하므로 기/액, 기/고, 액/고 세 종류의 물질전달이 일어난다. 탑상부에서 주입되는 살수액 순환량에 따라 동적적체량(DHV: dynamic holdup volume)이 달라지므로, 미생물막 표면에 살수액이 흘러 수막이 형성되어 젖은 상태 미생물막(wetted biofilm)과 살수액이 미생물막에 흐르지 않아 수막이 형성되지 않은 미생물막(non-wetted biofilm)으로 구분된다. 따라서 살수액 순환유량에 따라 wetted biofilm과 non-wetted biofilm 구성비가 달라져 물질전달속도에 영향을 미치게 된다. wetted biofilm의 물질전달 과정은 기/액/고이며, non-wetted biofilm은 기/고이므로, 각 상간의 물질전달현상에 대한 이해가 필요하다.

3-1. 기체/액체(살수액) 물질전달(K_{L1a}) 실험

기/액 물질전달 실험에서는 동적적체량(DHV)이 일정해지는 충분한 양의 살수액을 탑상부에 주입하여 미생물층 전체에 수막 형성

되도록 한 후, MTBE가 일정농도 포함된 공기를 병류로 주입하여 정상상태에 도달하면 기체와 액체 중 MTBE 농도를 측정하여 기/액 물질전달량을 계상하여 기/액 물질전달계수를 결정한다. 탑내 기/액 물질전달의 변수가 될 수 있는 액/기(L/G) 유량비, 탑내 미생물량을 변화시켜 기/액 물질전달계수를 비교 평가하였다. 본 연구에서 물질전달계수값은 K_{L1a} 이며 이는 탑내 미생물층 비표면적(a)은 측정할 수 없어 물질전달계수(K_L)와 비표면적(a)을 결합하여 K_{La} 로 나타냈다. 따라서 본 연구에서 K_{La} 값은 각 상간의 물질전달계수 상대 비교값이다. 특히 K_{La} 값은 탑내 비표면적을 구하기 어려운 경우 실험결과는 탑설계에 유용한 자료로 이용된다[18].

3-2. 기체/고체(미생물) 물질전달(K_{L2a}) 실험

기/고 물질전달 실험에서는 탑내 살수액을 배수시키고 깨끗한 공기를 주입하여 미생물층에 함유된 VOC를 탈기시킨후, 일정농도 MTBE가 포함된 기체를 탑상부에 주입하고 배출되는 기체 중 MTBE 농도를 on-line으로 연속측정하였다. 시간에 따른 MTBE 기/고 동적흡착 실험결과와 dynamic model[18,19]을 통해 얻어진 계산값과 비교하여 최적물질전달계수(K_{L2a})가 결정된다. 앞선 흡착실험에 의해 미생물층에 MTBE로 포화된 탑내 깨끗한 공기를 주입하여 미생물층에 흡착된 MTBE 탈착실험을 수행하였으며, 기/고 동적탈착실험결과와 dynamic model[19,20] 계산결과를 최적화하여 물질전달계수(K_{L2a})를 산정하였다.

3-3. 액체/고체(미생물) 물질전달(K_{L3a}) 실험

액/고 물질전달 실험에서는 탑내 살수액을 모두 배수시킨후, 개

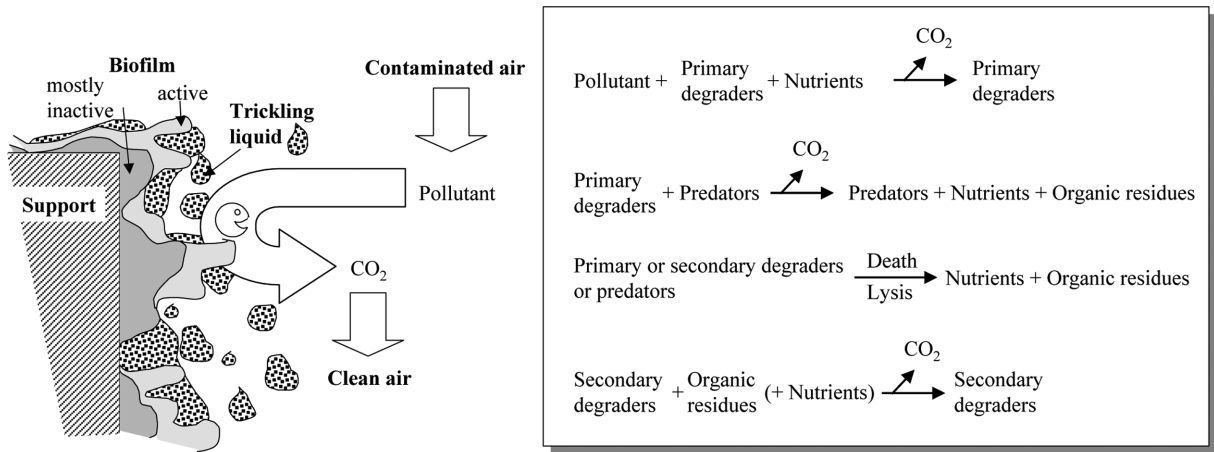


Fig. 2. Mechanism of pollutant removal and main biological processes involved in biotrickling filter.

Table 3. Summary of experimental methods for determination of K_{L1a} , K_{L2a} and K_{L3a}

	K_{L1a} (Gas/Liquid)	K_{L2a} (Gas/Biomass)	K_{L3a} (Liquid/Biomass)
Model type	Steady State	Dynamic	Dynamic
Gas/Liquid flow type	Co-current	NA	NA
Gas flow type	Single pass	Single pass	NA
MTBE in inlet gas	Yes	Yes for adsorption, No for desorption	NA
Liquid flow type	Single pass	NA	Recirculation
MTBE of inlet or initial in liquid	No (fresh water)	NA	Yes, for initiation
Observation results	steady state inlet and outlet conc. in gas & liquid Phase	MTBE concentration gradient of gas with time	MTBE concentration gradient of liquid with time

NA: not available

끗한 공기를 탑에 주입하여 미생물층에 함유된 MTBE를 탈기시킨 후, 일정농도 MTBE가 포함된 물을 탑내에 주입하여 충분한 유량으로 순환시켜 시간에 따른 살수액 MTBE 농도변화를 일정 간격으로 측정하여 액/고 동적 흡착 실험결과와 model 계산결과를 최적화하여 액/고 물질전달계수($K_{L1}a$)를 결정한다. 앞선 MTBE 흡착 실험에 의해 포화된 미생물층에 살수액을 배수시킨후, MTBE가 포함되지 않은 깨끗한 물을 탑내에 주입하여 충분한 유량으로 순환시켜 탈착 실험값과 model 계산결과를 비교하여 최적 액/고 물질전달계수를 결정한다. 각 단계별 물질전달계수를 결정을 위한 실험방법은 Table 3에 요약하여 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 기체/액체(살수액) 물질전달계수($K_{L1}a$) 실험결과 고찰 및 계수 결정

기/액 물질전달 현상을 고찰하기 위해 MTBE가 포함된 공기와 물(fresh water)을 생물살수여과탑 상부에서 병류로 주입하여 정상 상태에 도달하면 배출가스과 물에 포함된 MTBE 농도를 측정하여 식 (2)를 이용하여 $K_{L1}a$ 을 결정하였다. Fig. 3에는 탑내 미생물량 (○: 3.14 kg of reactor(170 kg/m³ of reactor), +: 4.78 kg of reactor (258 kg/m³), △: 9.13 kg of reactor(493 kg/m³))과 MTBE 유입농도를 변화시켜 L/G(액/기) 유량비(기체 유량은 고정시키고 액체(살수액) 유량을 변화시킴)에 따른 물질전달계수는 식 (2)를 이용하여 계산하였다. 기체유량은 공탑체류시간 1분으로 고정시키고 액체 유량을 변화시켜 L/G 유량비로 나타내었는데 이는 미생물층 수막정도(젖음정도)에 따라 $K_{L1}a$ 값 영향변화를 고찰하기 위해서이다.

$$W_{MTBE} = G(C_{Gin} - C_{Gout}) = L(S_{Lout} - S_{Lin}) = K_{L1}aV\Delta C_{MTBE(lm)} \quad (1)$$

$$K_{L1}a = \frac{G(C_{Gin} - C_{Gout})}{V\Delta C_{MTBE(lm)}} = \frac{L(S_{Lout} - S_{Lin})}{V\Delta C_{MTBE(lm)}} \quad (2)$$

여기서 $\Delta C_{MTBE(lm)}$ 은 다음과 같다.

$$\Delta C_{MTBE(lm)} = \frac{(C_{Gin} - HS_{Lin}) - (C_{Gout} - HS_{Lout})}{\ln[(C_{Gin} - HS_{Lin}) / (C_{Gout} - HS_{Lout})]} \quad (3)$$

Fig. 3에는 동일한 L/G 유량비와 동일한 미생물량에서 3개의 $K_{L1}a$

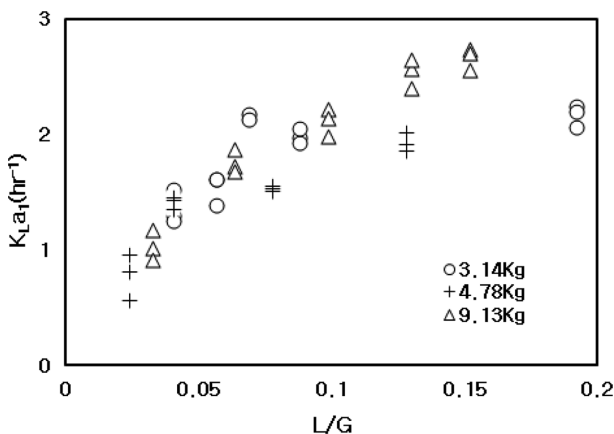


Fig. 3. Overall liquid mass transfer coefficient vs. liquid/gas flow rate ratio.

값이 표시되어 있는데, 이는 탑내 MTBE 주입농도를 변화시킨 결과로 농도 변화에 관계없이 비슷한 $K_{L1}a$ 값을 나타내고 있으며, 이는 신뢰할 수 있는 실험결과임을 나타내는 것이다. Fig.3에서 나타낸바와 같이 탑내 미생물량 변화에 따른 $K_{L1}a$ 값 변화 경향을 살펴보면, 미생물량이 큰쪽으로 변화됨(○과 △를 비교하면 미생물량은 거의 3 배 정도 차이)에도 불구하고 L/G 유량비 변화에 따른 $K_{L1}a$ 값 경향은 유사하게 나타났다. 이는 탑내 미생물은 충전제로 사용된 pall ring 구조적 특성상 미생물량이 증가해도 물질전달 표면적, 수막 두께 등 탑내 물리적 구조가 차이가 없는 것을 의미한다.

주요 운전인자 중에 하나인 L/G 유량비에 따른 물질전달계수 경향을 살펴보면 미생물량에 관계없이 L/G 유량비가 낮은 0.02~0.08 영역에서는 L/G 유량비가 증가함에 따라 물질전달계수값이 선형적으로 증가하며, L/G 유량비가 0.08 이상에서 L/G 유량비가 증가해도 $K_{L1}a$ 값은 대략 2.1~2.6 hr⁻¹에서 일정한 값을 나타내고 있다.

앞에서 고찰된 Fig. 3 생물살수여과탑에서 살수액 유량에 따른 물질전달계수와 관계를 확인하기 위해 살수액 유량과 동적적체량(DHV)에 대한 실험을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 4에 나타나 있다. Fig. 4에서 탑내 주입되는 살수액 유량에 따른 DHV 관계를 보면, 살수액 유량을 증가시키면 DHV가 선형적으로 증가하나 유량이 일정량 이상에 도달하면 DHV는 증가하지 않고 일정해지는 현상으로 Fig. 3과 4 실험결과는 서로 유사한 경향을 보여주고 있다. 두 실험결과로부터 살수액 유량에 따라 미생물막 젖음정도가 변해 물질전달저항이 달라져 물질전달계수가 달라지는 것으로 판단된다. L/G 유량비가 작을 경우(즉 살수액 유량이 작은 경우)에는 젖어있는 미생물막(wetted biofilm) 비율이 상대적으로 낮으나, 살수액 유량이 증가하면 젖은 미생물막 비율이 증가된다. 탑내 유입 살수액량을 더 증가시키면 미생물층 표면이 수막으로 포화되어 더 이상 DHV는 증가하지 않는다. 따라서 L/G 비가 0.08 이상이면 DHV가 일정해지는 것으로 보아 미생물막 대부분이 wetted biofilm으로 된 것으로 판단되므로 L/G 비 0.08 이상에서 얻어진 값은 기/액 물질전달계수($K_{L1}a$)이다.

Fig. 3에서 L/G 비에 따른 물질전달계수 경향으로 유추해보면 기/액 물질전달 저항보다는 기/고 저항이 큰 것으로 판단된다. Fig. 4의 결과로써 충전제 PP pall ring 비표면적(208 m²/m³)을 기준으로 미생물 막의 수막 두께를 환산하면 4.91 kg(265 kg/m³ of reactor)과 3.04 kg(164 kg/m³)에서 수막 두께가 각각 205 μm, 164 μm로 산정되었다. 그러나 미생물이 탑내 부착된 상태에 따라 비표면적이 달

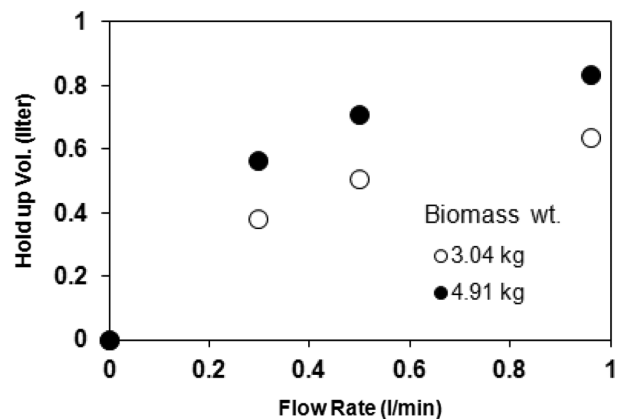


Fig. 4. Dynamic hold-up volume vs. liquid flow rate.

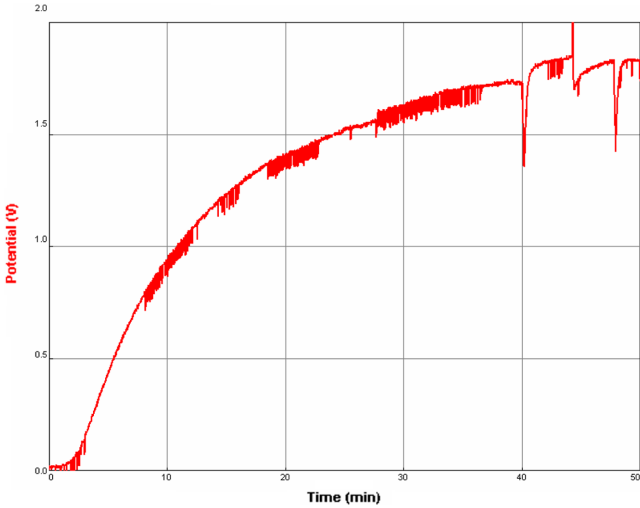


Fig. 5. Adsorption of MTBE in non wetted biomass(gas/solid(biomass)).

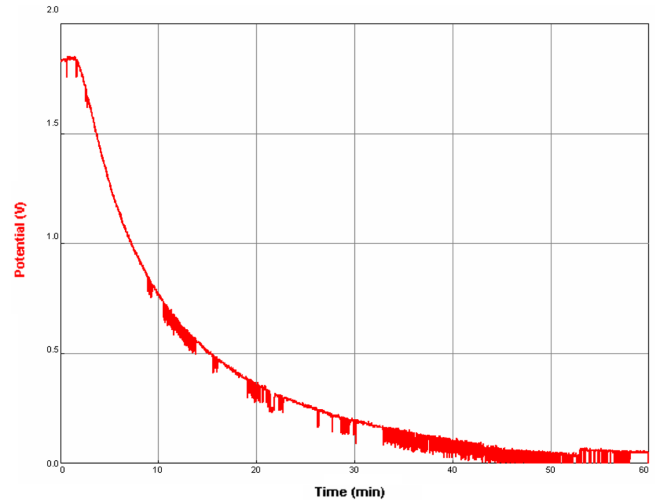


Fig. 6. Desorption of MTBE in non wetted biomass (gas/solid(biomass)).

라져 실제 수막 두께는 달라질 수 있으나 미생물량이 많을 경우 수막 두께는 상대적으로 두껍다. 수막 포화상태에서 미생물량 증가에 따라 수막 두께는 증가되어 기/액 물질전달 저항이 증가할 것으로 판단되나 Fig. 3 결과와 같이 미생물량 변화에 따라 물질전달계수 영향이 크지 않은 것으로 보아 수막 두께보다는 수막 젖음비율 영향이 더 큰 것으로 판단된다.

4.2. 기체/고체(미생물) 물질전달 실험결과 고찰

기/고 물질전달 현상을 고찰하기 위해 탑내 살수액을 완전히 배수시킨 후 MTBE가 포함된 공기를 생물살수여과탑에 일회 통과(single pass)시켜 배출 가스 중 MTBE 농도를 연속 분석하여 MTBE 동적 기/고 흡착실험을 수행하였으며 실험결과를 Fig. 5에 나타내었다. 실험은 탑내 살수액 완전히 배수시킨후 깨끗한 공기로 미생물층에 포함되어 있던 VOC를 완전히 탈기시킨후, 일정농도의 MTBE가 포함된 공기를 탑에 연속 주입시켜 시간경과에 따른 미생물층에 흡착되는 기/고 물질전달 실험을 진행하였다. 운전조건으로 탑내 미생물량은 4.09 kg(221 kg/m³ of reactor)이며, 기체공탑체류시간은 1.5분(탑내 실제체류시간: 1.1분)으로 하였다. 흡착 파과점은 3분 정도이었고 파과점 이후 배출가스중 MTBE 농도가 급격히 증가하였는데 이는 파과점 이후 MTBE 물질전달량이 크게 감소함을 의미한다. 탑내 미생물층이 MTBE로 포화되는데는 45분 정도 소요되었다(Fig. 5에서 40~44분 분석결과는 탑으로 유입되는 MTBE 농도를 확인한 결과이며, 굵은 선은 signal 노이즈임).

앞선 흡착실험으로 MTBE로 포화된 미생물층에 깨끗한 공기를 탑에 주입하여 미생물층으로부터 동적 MTBE 탈착실험결과를 시간경과에 따른 배출기체중 MTBE 농도를 Fig. 6에 나타내었다. 흡착 실험과 동일한 공탑체류시간 1.5분(실체체류시간: 1.1분)으로 깨끗한 공기를 주입한 2분후 배출가스 중 MTBE 농도가 급격히 감소하기 시작하였다. 30분후 감소속도가 서서히 줄어들어 50분 후에는 미생물층 MTBE가 모두 탈착되었다. 기/고 흡착 및 탈착 실험결과는 동적물질수지 model[19,20]을 이용한 기/고 물질전달계수(K_{L2a}) 산정을 위한 자료로 이용된다.

4.3. 액체/고체(미생물) 물질전달 실험결과 고찰

액/고 물질전달현상을 고찰하기 위해 살수액을 탑에서 충분히 배수시킨후 깨끗한 공기로 미생물층에 포함되어 있던 VOC를 완전히 탈기시킨후, 일정농도 MTBE가 포함된 살수액을 탑하부 살수액 저장조에 주입한후 살수액을 재순환시켜 일정간격으로 분석하여 시간에 따른 순환살수액 MTBE 농도변화를 고찰하였다. 미생물중 MTBE 농도는 측정할 수 없으므로 물질수지를 이용한 계산값([초기 살수액중 MTBE량 - 살수액 중 MTBE량]/[미생물량])으로 하였다. 탈착실험은 흡착실험 종료후 살수액을 배수시킨 후 깨끗한 물을 탑내에 주입하여 순환시켜 고/액 탈착실험을 수행하였다.

Test 1(Fig. 7) 액/고 흡착실험조건은 탑내 미생물량 3.04 kg(164 kg/m³ of reactor), 살수액 순환유량 2.35 liter/min.(127 liter/(m³ of reactor·min)), 동적적체량(DHV) 0.965 liter(52 liter/m³ of reactor)이며, 순환살수액 초기 MTBE 농도 0.83 g/m³이며 액/고 흡착실험을 60분간 수행하였다. Fig. 7에서 ○는 실제 측정된 순환살수액 중 MTBE 농도이며, ●는 물질수지를 이용하여 계산된 미생물층 MTBE 농도이다. Fig. 7에서 실험시작 2분내 순환액 MTBE 농도가

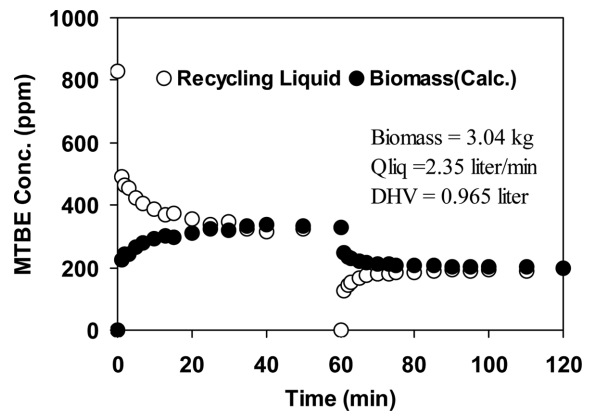


Fig. 7. Test 1: adsorption and desorption of MTBE in liquid/solid(biomass) (Operating conditions: biomass wt.=3.04 kg(164 kg/m³ of reactor), recirculation rate=2.35 liter/min(127 liter/(m³·min)), DHV=0.965 liter(52 liter/m³ of reactor).

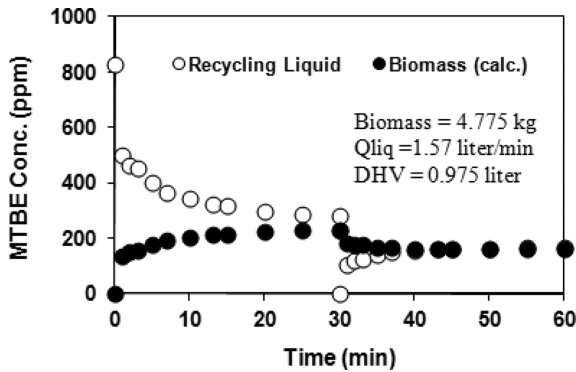


Fig. 8. Test 2: adsorption and desorption of MTBE in liquid/solid (biomass) (Operating conditions: biomass wt.=4.775 kg (258 kg/m³), recirculation rate=1.57 liter/min (84 liter/(m³·min)), DHV=0.975 liter (52.7 liter/m³).

급격히 감소하고, 그 이후 감소속도가 서서히 줄어들어 30분후 액/고 농도가 같아지는 평형에 도달하였다. Fig. 7 실험결과는 주입된 순환살수액과 미생물량에 따라 액/고간의 분배가 달라지고, 실험 시작단계에서는 탑하부 저장조에 담겨있는 순환액 초기농도와 탑하부로 배수되어 저장조와 혼합되므로 이에 대한 살수액 농도보정에 대한 동적물질수지식의 고려가 필요하다. 흡착실험 종료후 순환살수액을 배수시킨후 깨끗한 물을 탑내에 주입시킨후 순환시켜 고/액 탈착 실험을 수행하였다. 탈착실험에서도 흡착실험과 같이 실험 시작후 2분 이내에 탈착이 빠르게 진행된후 탈착속도가 서서히 감소하여 30분후 평형에 도달하였다.

Test 2(Fig. 8) 실험조건은 미생물량 4.773 kg(258 kg/m³), 살수액 순환유량 1.57 liter(84 liter/m³·min), 동적적체량(DHV) 0.975 liter(52.7 liter/m³), 살수액 초기 MTBE 농도 0.81 g/m³, Test 1(Fig. 7)과 차이는 탑내 미생물량과 살수액 순환유량만 다를 뿐 나머지 실험조건은 같았다. Test 2 실험조건은 Test 1에 비해 살수액 순환유량이 낮았으나 앞의 실험결과와 같이 DHV는 비슷했으며, Test 2에서는 탑내 미생물량이 많아 액/고(미생물) 평형에 도달하는 시간이 오래 걸렸으나, 시간에 따른 흡착/탈착 현상은 Test 1 결과와 비슷한 경향을 나타내었다.

Test 3(Fig. 9) 실험조건은 Test 2(Fig. 8)와 살수액 순환유량만 다를 뿐 나머지 실험조건은 동일하다. 살수액 순환유량 0.96 liter(52.8

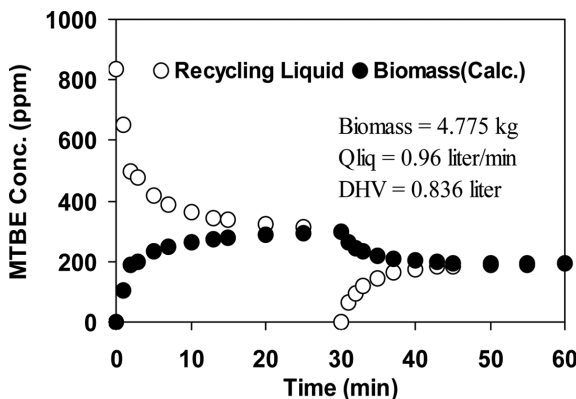


Fig. 9. Test 3: adsorption and desorption of MTBE in liquid/solid (biomass) (Operating conditions: biomass wt.=4.775 kg(258 kg/m³), recirculation rate=0.96 liter/min (52.8 liter/(m³·min)), DHV=0.836 liter (46.0 liter/m³).

liter/m³·min)인 실험조건에서 동적적체량(DHV) 0.836 liter(46.0 liter/m³)으로 살수액 순환유량을 40% 감소시켰으나 DHV는 12% 감소하여 Fig. 4 결과에서와 같이 미생물막 젖음상태가 포화된 영역인 것으로 판단된다. Test 1, 2와 3 실험결과는 살수액 유량에 따라 흡착속도가 달라 평형에 도달시간도 달라짐을 나타내고 있다. 또한 탑에서 액/고 물질전달 현상은 DHV 즉 미생물층 수막두께가 물질전달속도에 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

5. 결 론

생물살수여과법을 이용한 대기오염물질 제어는 생물여과법 단점을 보완할 수 있는 대체 방법으로 평가받고 있어 일부 악취물질 처리에는 실용화 단계에 있으며, VOC 처리 실용화를 위해서는 물질전달현상 고찰이 필요하다. 본 연구에서는 생물살수여과법의 물질전달 현상을 고찰하기 위해 toluene 분해 생물살수여과탑에 생물학적 난분해성 물질로 알려진 MTBE(methyl t-butyl ether)를 추적자로 사용하여 3상 탑내에서 기체/액체(살수액), 기체/고체(미생물), 액체/고체 물질전달 실험방법 개발과 물질전달 실험결과에 대해 고찰하였다. 기/액 물질전달에서는 주요운전 인자 중에 하나인 L/G 유량비에 따른 물질전달계수(K_{L1a}) 값은 미생물량에 관계가 없었으며 L/G 유량비가 낮은 영역에서는 L/G 유량비가 증가함에 따라 K_{L1a} 값이 선형적으로 증가하였으며, L/G 유량비가 일정값 이상 영역에서는 L/G 유량비가 더 증가해도 K_{L1a} 값은 일정하게 나타났다. 본 연구에서는 각 상간에서 물질전달에 영향을 미치는 동적적체량, 기/액 유량비, 반응기내 미생물량, 살수액 순환유량 등에 대해 고찰하였다.

Nomenclatures

K_{L1a}	: Overall liquid mass transfer coefficient in gas/liquid phase (h ⁻¹)
a	: Specific interfacial area (m ² /m ³)
V	: Reactor volume (m ³)
C_G	: MTBE concentration of gas (g/m ³)
S_L	: MTBE concentration of liquid (g/m ³)
W_{MTBE}	: MTBE mass transfer rate (g/h)
G	: Gas flow rate (m ³ /h)
L	: Liquid flow rate (m ³ /h)
$\Delta C_{MTBE(m)}$: Logarithmic mean of MTBE concentration (g/m ³)
H	: Henry's law constant (dimensionless)

References

1. Devinny, J. S., Deshusses, M. A. and Webster, T. S., Biofiltration for Air Pollution Control, Lewis publisher, NY(2009).
2. Won, Y. S. and M. A. Desusses, "Technology of VOC Removal in Air by Biotrickling Filter," *J. Korean Soc. Atmo, Environ.*, **19**(1), 101-112(2003).
3. Won, Y. S., "Comparison for Thermal Decomposition and Product Distribution of Chloroform under Each Argon or Hydrogen Reaction Atmosphere," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(12), 1745-1751 (2012).
4. Lee, D. H., Kim, S. D., Kim, B. N., Won, Y. S. and Han, D. H.,

- "Microwave Effect in Removal Process of NO by Electron Beam Irradiation and Quantitative Prediction of the removed NO," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(6), 1601-1607(2009).
5. Kim, K. O., Kim, Y. J. and Won, Y. S., "Removal of VOCs and H₂S from Waste Gas with Biotrickling Filter," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(5), 519-525(2008).
 6. Gabriel, D. and Deshusses, M. A., "Technical and Economical Analysis of the Conversion of Full Scale Scrubber to a Biotrickling Filter for Odor Control," *Wat. Sci. Technol.*, **50**(4), 309-318(2004).
 7. Won, Y. S., "Thermal Decomposition of Trichloroethylene under a Reducing Atmosphere of Hydrogen," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(1), 36-41(2009).
 8. Kennes, C. and Veiga, M. C. *Bioreactors for Waste Gas Treatment*, Kluwer Academic Publishers, Boston(2012).
 9. Deshusses, M. A. and Cox, H. H. J., *Encyclopaedia Environmental Microbiology*, McGraw Hill, NY(2008).
 10. Philip, L. and Deshusses, M. A., "Sulfur Dioxide Treatment from Flue Gases Using a Biotrickling Filter," *Environ. Sci. Technol.*, **37**(9), 1978-1982(2003).
 11. Gabriel, D. and Deshusses, M. A., "Retrofitting Existing Chemical Scrubbers to Biotrickling Filters for H₂S Emission Control," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **100**(11), 6308-6312(2003).
 12. Zhu, X., Alonso, C. and Suidan, M. T., "The Effect of Liquid Phase on VOC Removal in Trickle-Bed Biofilters," *Wat. Sci. Tech.*, **38**(3), 315-322(1998).
 13. Zhu, X., Suidan, M. T. and Alonso, C., "Biofilm Structure and Mass Transfer in a Gas Phase Trickle-Bed Biofilter," *Wat. Sci. Tech.*, **43**(1), 285-293(2001).
 14. Pedersen, A. R. and Arvin, E., "Effect of Biofilm Growth on Gas-Liquid Mass Transfer in a Trickling Filter for Waste Gas Treatment," *Water Res.*, **31**(8), 1963-1968(1997).
 15. Pedersen, A. R. and Arvin, E., "Toluene Removal in a Biofilm Reactor for Waste Gas Treatment," *Wat. Sci. Tech.*, **36**(1), 69-76(1997).
 16. Cox, H. H. J. and Deshusses, M. A., "Effect of Starvation on the Performance of Re-acclimation of Biotrickling Filters for Air Pollution Control," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3069-3073(2002).
 17. Won, Y. S., "Biotreatment Technologies for Air Pollution Control," *Clean Technol.*, **13**(1), 1-15(2007).
 18. Won, Y. S., "Pyrolytic Reaction Pathway of Chloroethylene in Hydrogen Reaction Atmosphere," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(5), 510-515(2011).
 19. Deshusses, M. A., Hamer, G. and Dunn, I. J., "Behavior of Biofilters for Waste Air Biotreatment. I. Dynamic Model Development," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1048-1058(1995).
 20. Deshusses, M. A., Hamer, G. and Dunn, I. J., "Behavior of Biofilters for Waste Air Biotreatment. II. Experimental Evaluation of Dynamic Model," *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1059-1068(1995).