

대기오염제어를 위한 생물살수여과법에서 물질전달 Model과 계수에 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)

Mass Transfer Model and 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

대기오염물질처리를 위한 생물살수여과법에서 물질전달현상을 이해하기 위한 선행 실험결과를 기초로 각각의 운전 조건에서 기체/액체(살수액), 기체/고체(미생물)와 액체/고체에서의 model을 이용하여 물질전달계수를 평가하였다. 생물살수여과법에서 기/액에서는 정상상태물질수지, 그리고 액/고와 기/고에서는 동적물질수지를 이용하여 물질전달 model을 확립하고 그 결과를 고찰하였다. 물질전달 model은 여과탑을 일정크기 구획하여, 각 구획에서 동적 물질수지식을 수치해석 전산코드를 이용해 계산하였다. 동적물질수지식을 이용하여 계산된 결과는 실험결과와 비교하여 생물살수여과법에서 기/액, 기/고, 액/고 각상간의 물질전달계수($K_L a$)를 산정하였다. 본 연구에서는 대기오염제어를 위한 생물살수여과법에서 물질전달계수를 결정하기 위한 실험방법개발과 model을 이용하여 물질전달현상을 고찰하였다.

Abstract – A fundamental mathematical model for mass transfer processes has been used to understand the air pollution control process in biotrickling filtration and to evaluate the mass transfer coefficients of gas/liquid (trickling liquid), gas/solid (biomass) and liquid/solid based upon experimental results and mathematical model calculations for selected operating conditions. The mass transfer models for the utilization of the steady-state mass balance for gas/liquid, and dynamic mass balance model for gas/solid & liquid/solid in biotrickling filters were established and discussed. The mass transfer model considered the reactor to comprise finite sections, for each of which dynamic mass balances for gas/solid and liquid/solid system were solved by numerical analysis code (numerical iteration). To determine the mass transfer coefficients ($K_L a$) of gas/liquid, gas/solid & liquid/solid in a biotrickling filter, the calculation results based upon mass balance equation was optimized to coincide with the experimental results for the selected operating conditions. Finally, this study contributed the development of experimental methods and discussed the mathematical model to determine the mass transfer coefficients in a biotrickling filtration for air pollution control.

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

1. 서 론

생물학적 방법에 의한 대기오염물질 처리는 기존의 대기오염 처리방법(흡착/흡수/소각/응축)을 대체할 수 있는 방법으로 주목을 받고 있다. 생물학적 처리방법은 악취, 휘발성 유기화합물(VOC:

Volatile Organic Compound) 등 저농도, 대용량의 대기오염물질 처리하는데 효과적이며, 기존의 대기오염물질처리 방법인 소각, 흡착, 흡수, 응축방법에 비해 여러 장점을 가지고 있다[1]. 주요 장점으로 처리비용이 저렴하고, 2차오염물질이 발생되지 않으며, 화학물질이 사용되지 않고, 에너지 사용이 적으며, 상온에서 운전 등 친환경적인 처리방법이다[2,3]. 대기오염물질 생물학적 처리방법으로 생물여과법(biofiltration)이 많이 이용되고 있으나 오염물질 종류/농도 변화에 대한 대응력, pH/습도 조절 등에 대한 문제점을 해결할 수 있는 방법으로 생물살수여과법(biotrickling filtration)에 대한 다양한 연구가 수행되고 있다. 특히 생물살수여과법은 생물여과법에 비해

[†]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.

VOC와 같은 난분해성 물질이나 분해과정에서 유기산이 생성되어 pH 조절이 어려운 경우 효과적으로 이용될 수 있다[4,5].

생물살수여과법에서 대기오염물질 처리효율은 물질전달과 미생물 분해반응속도에 의해 결정되나, 미생물 반응속도의 연구에 비해 물질전달에 관한 연구는 미흡하며, 특히 생물살수여과법과 같은 3상 미생물 반응계에서의 물질전달에 대한 연구는 미진한 상태이다. 생물살수여과탑에서의 대기오염물질 분해반응은 충전제 표면에 부착된 미생물에 의해 이루어지며 물질전달은 기체/액체(살수액), 기체/고체(미생물), 액체/고체 세 과정을 통해 이루어지므로 각 상간의 물질전달에 대한 연구가 요구되고 있다[6].

생물살수여과탑에서 물질전달은 처리대상물질 종류, 산소 확산 계수, 용해도, 미생물층 구조, 영양염 침투 깊이, 운전조건(처리공기 용량, 농도, 체류시간, 살수액 순환유량) 등 운전성능에 영향을 미치는 다양한 인자에 의해 물질전달속도가 결정된다[4,7]. 생물살수여과탑에서 물질전달 선행연구로는 미생물막 미세구조 물질전달현상에 대한 연구[8,9]와 운전인자에 따른 총괄물질전달계수 평가에 관한 연구[10-12] 등이 수행된 바 있다. VOC 처리를 위한 생물학적 처리방법으로 생물여과법에서 model 연구로는 MIBK와 MEK를 대상으로 dynamic model에 대한 선행연구[13-15], 2성분 VOC를 대상으로 비정상상태와 정상상태에서 model 연구[12-14,15-19] 등 생물여과법에 대한 연구는 다양하게 수행된 바 있으나 생물살수여과법에 model 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구는 대기오염제어를 위한 생물살수여과탑에서 물질전달 실험방법개발과 고찰[6]에 관한 후속 model 연구로 물질전달현상 이해를 위해, 실험결과를 이용하여 물질전달 model 확립과 생물살수여과탑에서 기/액, 기/고, 액/고 각 상간의 물질전달계수 산정에 대해 분석/고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구의 생물살수여과탑은 PP pall ring 충전체에 미생물이 부착된 충전탑 내 toluene이 포함된 공기를 주입하고, 미생물 영양염이 포함된 살수액을 충전탑에 분무시켜 충전체에 부착된 미생물에 의해 공기중 toluene을 제거하는 실험장치이다. 본 실험에서 살수액에는 영양염이 포함되어 있으며, toluene이 미생물 기질이 된다. 이는 기존 대기오염제어 방법인 기/액 흡수탑과 유사한 원리이나 살수액이 재순환되는 폐쇄계로 폐수가 발생되지 않는 공정이다. 생물살수여과탑 내는 기체, 액체(살수액), 고체(미생물)등 3상이 공존하므로 기/액, 기/고, 액/고의 세 가지 과정의 물질전달이 일어나며, 살수액 순환유량에 따라 미생물막 표면에 살수액으로 젖어 있는 미생물막(wetted biofilm)과 젖지 않은 미생물막(non-wetted biofilm)으로 구성되며, wetted biofilm 물질전달 과정은 기/액/고이며, non-wetted biofilm은 기/고이므로, 각 상간의 물질전달 현상에 대한 이해가 필요하다. 각 상간의 물질전달 실험을 위한 추적자로는 생물학적 난분해성 물질로 알려진 MTBE를 사용하였다[7,9]. 본 연구에 이용된 실험장치, 실험방법과 운전조건 등은 선행 연구[6]에 상세히 기술되어 있다.

3. 물질전달계수 산정을 위한 model 수립 및 결과 고찰

3-1. 물질전달계수 산정을 위한 model 수립

생물살수여과탑에서 물질전달 매체는 기체/액체(살수액)/고체(미

생물) 3상이 혼재되어 있으며 탑상부에서 주입되는 살수액 유량에 따라 미생물막 동적체량(DHV: dynamic holdup volume)이 달라지는데, 미생물막 표면에 살수액이 흘러 수막이 형성되는 경우(wetted biofilm)와 미생물막에 살수액이 흐르지 않아 수막이 형성되지 않는 경우(non-wetted biofilm)로 구분된다. 따라서 살수액 유량에 따라 wetted biofilm과 non-wetted biofilm 구성비가 달라지고 물질전달 속도에도 영향을 미치게 된다. wetted biofilm 물질전달 과정은 기/액/고이며, non-wetted biofilm은 기/고이므로, 각 상간의 물질전달 현상에 대한 이해가 필요하다. 본 연구에서 toluene 분해 생물살수여과탑에 생물학적 난분해성 MTBE 물질전달 추적자로 얻어진 실험결과와 물질전달 model 계산결과를 최적화하여 기/액($K_{L1}a$), 기/고($K_{L2}a$), 액/고($K_{L3}a$) 물질전달계수를 산정하였다.

실험장치 구성도는 Fig. 1과 같으며, 물질전달 model 확립을 위한 생물살수여과탑을 Fig. 2에 같이 크기가 같은 n개 구획으로 가정하였다. 각 구획은 기/액/고 3상으로 구성되며 각상은 완전혼합흐름용기(MFT: Mixed Flow Tank)로 가정하였다.

액체, 기체, 고체에서 동적물질수지식은 다음과 같다.

- 액체(살수액)에서 물질전달

$$V_L \frac{dS_{Li}}{dt} = L(S_{Li-1} - S_{Li}) + K_{L1}a \left(\frac{C_{gi}}{H} - S_{Li} \right) V_T - K_{L3}a (S_{Li} - S_{Bi}) V_T \quad (1)$$

- 기체에서 물질전달

$$V_g \frac{dC_{gi}}{dt} = G(C_{gi-1} - C_{gi}) - K_{L1}a \left(\frac{C_{gi}}{H} - S_{Li} \right) V_T - K_{L2}a \left(\frac{C_{gi}}{H} - S_{Bi} \right) V_T \quad (2)$$

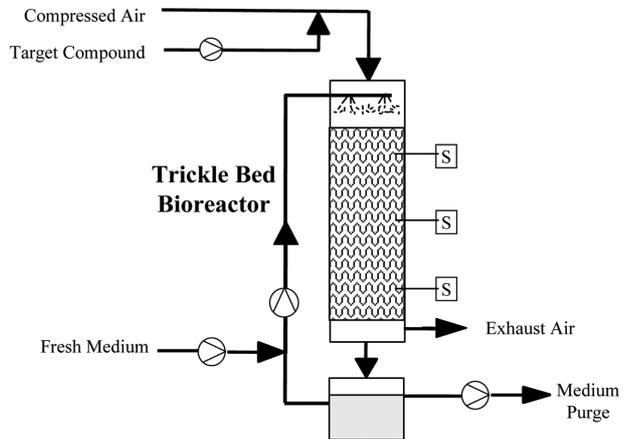


Fig. 1. Schematic diagram of biotrickling filter.

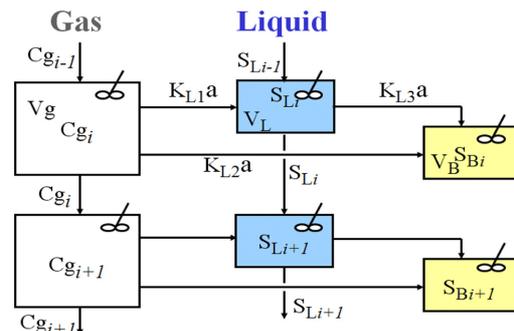


Fig. 2. Stagewise model concept of biotrickling filter.

• 고체(미생물)에서 물질전달

$$V_B \frac{dS_{Bi}}{dt} = K_{L2}a \left(\frac{C_{gi}}{H} - S_{Bi} \right) V_T + K_{L3}a (S_{Li} - S_{Bi}) V_T \quad (3)$$

- Biodegradation

본 연구의 물질전달 model 주요 가정은 다음과 같다.

1. 일정 크기 n개로 나뉘어진 각 구획에서는 기체, 액체(살수액), 고체(미생물) 3상 구분되며 각 상은 Fig. 2와 같이 완전혼합흐름용기로 가정
2. Wetted biofilm 물질전달 과정은 기/액/고이며, non-wetted biofilm에서 물질전달 과정은 기/고
3. 추적자(MTBE)는 생물학적 난분해성이므로 미생물에 의한 분해는 무시
4. 고체인 미생물은 수분이 95% 이상이므로 물성치는 수분으로 가정
5. 기/액 관계는 Henry 법칙 적용
6. 기/액/고 각 상간 경계면에서 저항은 무시
7. 탑(각 구획)에서 기/액/고 부피 분포는 균일
8. 액체부피는 동적적체량으로 환산하여 적용

3-1-1. 기체/액체(살수액) 물질전달($K_{L1}a$) (steady state mass balance model with fresh water single pass)

기/액 물질전달계수($K_{L1}a$)는 동적물질수지식 식 (1)과 (2) 대신 실험 간편성과 실험결과에 대한 신뢰도가 높은 정상상태 물질수지식 (4)를 이용하여 산정하였다. 살수액과 기체유량을 변화시켜 정상상태 물질수지식 (4)를 이용하여 기체 유입/배출과 액체 유입/배출 MTBE 농도를 측정하여 식 (5)를 이용하여 구했다. 식 (5)에 의해 $K_{L1}a$ 를 구하기 위해서는 동적적체량이 일정해지는 충분한 살수액 유량을 탑 상부에 주입하며 미생물막 전체가 수막이 형성되도록 한 후, 정상상태에 도달하면 기체와 액체 중 MTBE 농도를 각각 측정하여 기/액 물질전달량을 계산하여 기/액 물질전달계수를 결정하였다. 본 연구에서 물질전달계수값은 K_La 이며 이는 탑내 미생물층 비표면적(a)을 측정할 수 없어 물질전달계수(K_L)와 비표면적(a)을 결합한 K_La 로 나타냈었다. 본 연구에서 구해진 각 상간의 물질전달계수값(K_La)은 상대 비교 결과이다. 특히 K_La 값은 탑내 비표면적을 구하기 어려울 경우 실험결과를 탑설계 자료로 이용할 수 있는 유용한 자료이다.

$$W_{MTBE} = G(C_{Gin} - C_{Gout}) = L(S_{Lout} - S_{Lin}) = K_{L1}a V \Delta C_{MTBE(lm)} \quad (4)$$

$$K_{L1}a = \frac{G(C_{Gin} - C_{Gout})}{V \Delta C_{MTBE(lm)}} = \frac{L(S_{Lout} - S_{Lin})}{V \Delta C_{MTBE(lm)}} \quad (5)$$

여기서 $\Delta C_{MTBE(lm)}$ 은 다음과 같다.

$$\Delta C_{MTBE(lm)} = \frac{(C_{Gin} - HS_{Lin}) - (C_{Gout} - HS_{Lout})}{\ln[(C_{Gin} - HS_{Lin}) / (C_{Gout} - HS_{Lout})]} \quad (6)$$

W_{MTBE} : MTBE mass transfer rate (g/hr)

$\Delta C_{MTBE(lm)}$: Logarithmic mean of MTBE concentration (g/m³)

3-1-2. 기체/고체(미생물) 물질전달($K_{L2}a$) (dynamic mass balance model without water flow)

기/고 물질전달식은 식 (2)에서 기/액 물질전달항목, 그리고 식 (3)에서 액/고 물질전달항목 그리고 미생물 분해항을 제외한 기/고

동적물질수지식(dynamic mass balance)은 아래 식 (7)과 (8)과 같다. 기/고 흡착 물질전달계수($K_{L2}a$)는 탑 내 살수액을 완전히 배수시킨 후 일정농도 MTBE가 포함된 공기를 주입한 후 배출되는 기체 중 MTBE 농도를 on-line으로 연속 측정하였다. 그리고 고/기 탈착실험은 MTBE가 포함되지 않은 공기를 주입하여 흡착실험과 동일한 방법으로 진행하였다. 연속 측정된 흡착 및 탈착 실험결과와 model 계산결과를 비교하여 최적 물질전달계수를 산정하였다. 여기에서 기체(C_{gi})와 미생물층(S_{Bi}) MTBE 평형관계는 헨리법칙을 적용하였다.

$$V_g \frac{dC_{gi}}{dt} = G(C_{gi-1} - C_{gi}) - K_{L2}a \left(\frac{C_{gi}}{H} - S_{Bi} \right) V_T \quad (7)$$

$$V_B \frac{dS_{Bi}}{dt} = K_{L2}a \left(\frac{C_{gi}}{H} - S_{Bi} \right) V_T \quad (8)$$

기/고 물질전달에서 흡착과 탈착과정 초기조건은 다음과 같다.

초기조건(흡착): $C_{gi} = 0.0, S_{Bi} = 0.0$ (at $t = 0.0$),
 $C_{ginlet} = \text{inlet conc.}$ (at $t = 0.0$)

초기조건(탈착): $C_{gi} = \text{initial conc.}, S_{Bi} = \text{initial conc.}$ (at $t = 0.0$)
 $C_{ginlet} = 0.0$ (at $t = 0.0$)

3-1-3. 액체(살수액)/고체(미생물) 물질전달($K_{L3}a$) (dynamic mass balance model with recirculation of MTBE added water)

액/고 물질전달식은 식 (1)에서 기/액 물질전달항목, 식 (3)에서 기/고 물질전달항목 그리고 미생물 분해항을 제외한 액/고 동적물질수지식은 아래 식 (9)와 (10)과 같다. 액/고 흡착 물질전달계수($K_{L3}a$)는 동적적체량(DHV:dynamic holdup volume) 예비시험을 통해 미생물막이 모두 수막을 형성할 수 있는 충분한 량의 살수액(일정농도 포함된 MTBE)을 순환시켜, 시간에 따른 살수액 MTBE 농도를 측정을 하였다. 미생물에 포함된 MTBE 농도는 물질수지를 이용한 계산값(미생물층 MTBE 농도 = [초기 살수액중 MTBE량 - 살수액중 MTBE량]/[미생물량])으로 하였다. 고/액 탈착실험은 MTBE가 포함되지 않은 깨끗한 물을 주입하여 흡착실험과 동일한 방법으로 진행하였다. 액/고 흡착 및 고/액 탈착 실험결과와 model 계산결과를 비교하여 물질전달계수를 결정하였다. 액/고 물질전달 상세한 실험방법은 선행연구[6]에 기술되어 있다.

$$V_L \frac{dS_{Li}}{dt} = L(S_{Li-1} - S_{Li}) - K_{L3}a (S_{Li} - S_{Bi}) \frac{V_T}{n} \quad (9)$$

$$V_B \frac{dS_{Bi}}{dt} = K_{L3}a (S_{Li} - S_{Bi}) V_T \quad (10)$$

액/고 물질전달에서 흡착과 탈착과정 초기조건은 다음과 같다.

초기조건(흡착) $C_{Li} = 0.0, S_{Bi} = 0.0$ (at $t = 0.0$), $C_{Linlet} = \text{inlet conc.}$
 초기조건(탈착) $C_{Li} = \text{initial conc.}, S_{Bi} = \text{initial conc.}$ (at $t = 0.0$)
 $C_{Linlet} = 0.0$.

생물살수여과탑에서 기/고, 액/고 물질전달 동적물질수지 model에서 주요 운전변수(입력인자)는 MTBE 유입(또는 초기)농도, 반응기/미생물/pall ring 부피, 공극율, 동적적체량, 헨리상수, 기체/액체 유량, 하부저장조 부피 등이다.

3-2. 물질전달계수 산정을 위한 model 결과 고찰

기/액 물질전달계수는 정상상태 물질수지를 이용하여 결정하였으며[a], 기/고와 액/고 물질전달계수값(K_La)은 동적물질수지를 이

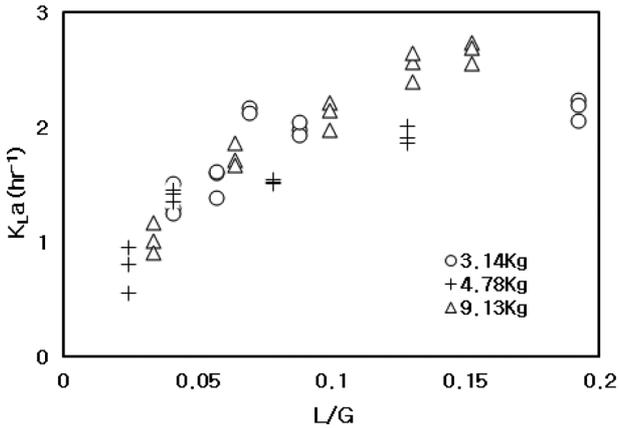


Fig. 3. Overall liquid mass transfer coefficient vs. liquid/gas flow rate ratio.

용한 결정하였다. 동적물질수지에서 물질전달계수 결정은 Berkeley Madonna computer program package(Version 8.0)을 이용하였다[20]. 이 program은 연립미분방정식 수치해석계산 code로써 앞서 작성된 동적물질수지식에 K_{La} 값을 입력하여 실험결과와 계산결과를 비교하여 오차가 최소화되는 K_{La} 값을 구했다[21,22].

3-2-1. 기체/액체(살수액) 물질전달계수(K_{L1a})

기/액 물질전달 실험은 앞에서 설명된 방법으로 일정농도 MTBE가 포함된 공기와 깨끗한 물을 탑 내 상부에 병류(co-current)로 주입하여 정상상태에 도달하면 배출가스와 물에 포함된 MTBE 농도를 측정하여 K_{L1a} 를 결정하였다. 운전인자에 따른 영향을 파악하기 위해 탑내 미생물량, L/G(액체/기체) 유량비를 변화시켜 물질전달계수에 대한 영향을 분석하였다. Fig. 3에는 식 (5)를 이용하여 L/G 유량비에 따른 물질전달계수값을 구한 결과 추이를 나타내고 있다. L/G 유량비에 따른 K_{L1a} 값 경향은 미생물량에 관계가 없었으며 L/G 유량비가 낮은 영역에서는 L/G 유량비가 증가함에 따라 K_{L1a} 값이 선형적으로 증가하며, L/G 유량비가 일정값 이상에서는 L/G 유량비가 증가해도 K_{L1a} 값은 대략 2.1~2.6 hr⁻¹ 범위 값을 나타내고 있다. 이는 L/G 유량비가 증가하면 선형적으로 살수액 동적적체량이 증가하는데, 동적적체량이 일정해지면 미생물막 대부분이 wetted biofilm으로 판단되며 자세한 고찰내용은 선행연구[6]에 기술되어 있다.

3-2-2. 기체/고체(미생물) 물질전달계수(K_{L2a})

Fig. 4에는 기/고에서 흡착 물질전달(K_{L2a}) 계수를 결정하기 위해 앞서 설명된 실험방법에 의해 배출되는 기체중 MTBE 농도를 실험 결과(검은선)와 동적 물질수지식을 수치해석계산 code[20]를 이용한 계산결과(회색선)를 비교하여 나타내었다. 실험조건으로는 탑내 미생물량 4.09 kg(221 kg/m³ of reactor), 기체 공탑체류시간 1.5분(탑내 실제체류시간: 1.1분), 공극율 0.729, MTBE 초기농도는 1.11 g/m³이다. 계산을 위해 입력된 자세한 운전인자는 Fig. 4에 상자 안에 표시되어 있다. 실험결과와 계산결과로 최적화하여 얻은 기/고 흡착 물질전달계수는 K_{L2a} =2.1 hr⁻¹로 평가되었다. 기/고 흡착에서 시간경과에 따른 배출가스 중 MTBE 두 결과를 비교해 보면 실험 오차, 운전 및 반응기 조건 등의 불확실성을 감안하면 만족할 만한

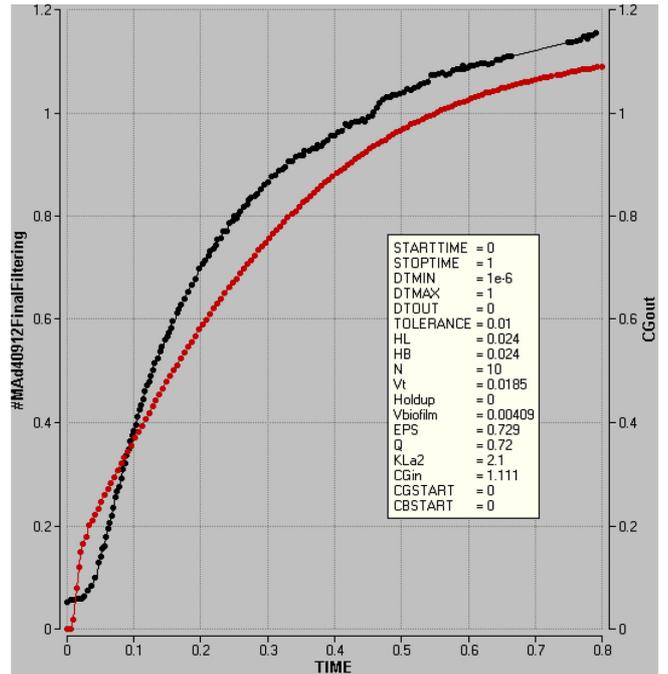


Fig. 4. Comparison of experimental and calculated results for adsorption of non-wetted biofilm (gas/solid(biomass)) system (x axis: elapse time(hr), y axis: MTBE conc. in gas(g/m³)), (Black line: experimental results, Grey line: calculation results).

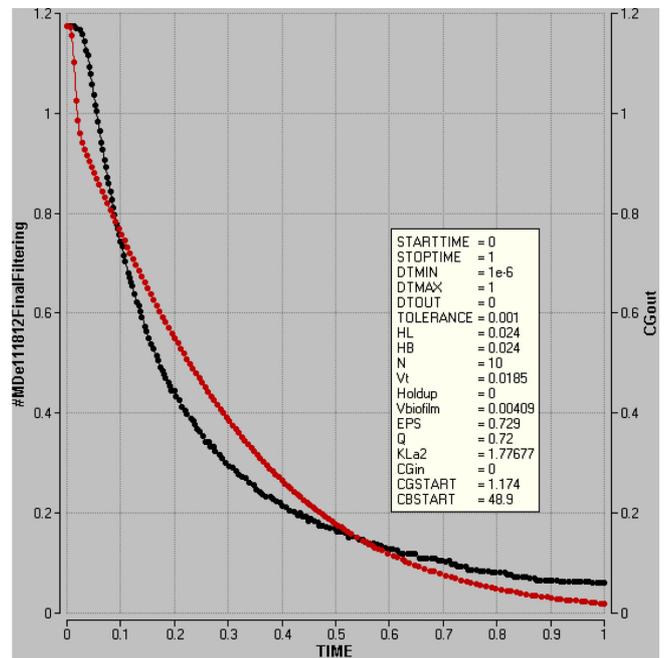


Fig. 5. Comparison of experimental and calculated results for desorption of non-wetted biofilm (gas/solid(biomass)) system (x axis: elapse time(hr), y axis: MTBE conc. in gas(g/m³)), (Black line: experimental results, Grey line: calculation results).

유의성을 나타내고 있다. 운전초기에 두 결과를 비교해 보면 큰 차이를 나타내는 것은 운전시작후 탑내로 유입되는 기체흐름이 안정되지 않은 결과로 판단된다. 흡착실험 시작후 6분(Fig. 4에서 시간단위는 hr)까지 계산결과가 실험결과보다 높게 나타났다.

Fig. 5에는 Fig. 4의 기/고 흡착실험에 의해 MTBE로 흡착된 미생물층에 깨끗한 공기를 주입한 탈착실험 결과로 시간경과에 따른 배출가스 중 MTBE 농도를 on-line 분석 실험결과와 계산결과를 비교하여 나타내고 있다. 두 결과를 비교한 최소오차에서 탈착물질 전달계수(K_{L2a})는 1.78 hr^{-1} 로 전체적으로 탈착실험과 계산결과는 전체적인 유사한 농도분포를 나타내고 있다. 탈착에서도 흡착실험에서와 같이 운전초기에 두 결과 차이가 크게 나타나고 있는데 이 역시 유입되는 기체 흐름이 안정되지 않은 결과 때문인 것으로 판단된다. 실험과 계산결과를 비교하여 오차가 최소화되는 물질전달계수값(K_{L2a})은 흡착에서 2.1 hr^{-1} , 탈착에서 1.78 hr^{-1} 로 평가되었다. 실험오차 불확실성을 감안한다면 기/고 물질전달계수는 대략 2.0 hr^{-1} 정도로 산정되었다.

3-2-3. 액체(살수액)/고체(미생물) 물질전달계수(K_{L3a})

액/고 물질전달 흡착실험은 살수액을 탭내에서 충분히 배수시킨 후 MTBE가 포함된 살수액을 생물여과탑 살수액 저장조에 주입한 후 살수액을 재순환시켜 일정시간 간격으로 분석하여 시간경과에 따른 순환살수액 중 MTBE 농도 변화를 구하였다. 탈착실험은 흡착실험이 종료된 후 살수액을 배수시킨 후 MTBE가 포함되지 않은 물을 탭내에 주입하여 순환시켜 동적 고/액 탈착실험을 수행하였다.

Fig. 6과 7에는 액/고에서 흡착과 탈착 실험결과(검은선)와 계산 결과(회색선)를 비교하여 나타내었으며, 실험조건으로는 탭내 미생물량 $4.78 \text{ kg}(258 \text{ kg/m}^3)$, 살수액 순환유량 $0.96 \text{ l/min}(51.9 \text{ l/m}^3\text{-min})$, 공극율 0.729 , 흡착실험 살수액 MTBE 초기농도는 830 mg/l 였으며, 탈착실험에서 미생물층 MTBE 초기농도는 300 mg/l 이었다.

Fig. 6에는 액/고 흡착물질전달 실험과 계산 결과로 최적화시킨 결과 흡착에서 K_{L3a} 값은 1.71 hr^{-1} 로 산정되었으며, Fig. 7 탈착실험

에서는 최적화 결과 K_{L3a} 값은 1.61 hr^{-1} 로 평가되었다. 흡착과 탈착 실험결과와 계산결과를 비교해 보면 실험오차 등의 불확실성을 감안하면 만족할 만한 유사성을 나타내고 있으나, 실험초기단계에서는 큰 차이를 나타내고 있다. 이는 다음과 같은 이유로 인해 생기는 오차로 판단된다. 탭내에 순환되는 살수액량이 탭내 동적적체량(DHV:dynamic holdup volume)보다 충분하지 않을 경우에는 살수액에 기포가 생기므로 시행착오를 거쳐 살수액 순환량을 탭내 DHV 보다 많은 량의 살수액을 주입해서 실험을 진행하였다. 따라서 탭에 주입한 살수액과 DHV 차이량 만큼 탭하부 저장조에 존재하게 된다. 이는 탭 하부로 배출되는 살수액이 탭 상부로 바로 순환되지 않고 탭 하부 저장조에 일정시간 머물러 탭 상부로 유입되는 지체시간이 생기기 때문이다. 부가 설명하면 저장조에서 지체시간과 탭 하부로 배출되는 살수액과 저장조에 담겨져 있는 살수액과 혼합되어 탭 상부로 재순환되므로 불가피하게 오차가 생기게 된다. 이를 감안하여 하부 저장조를 MFT로 가정하여 주입된 살수액과 DHV 차이를 감안하여 탭 상부로 주입되는 농도를 보정하여 계산에 반영하였다. 그러나 실험초기에 펌프를 작동시키면 탭내 DHV가 정상상태에 도달할 때까지 차이가 불가피하고 실험 시작단계에는 유체흐름의 안전성이 확보되지 않아 Fig. 6에서 보여주는 바와 같이 실험결과와 계산값 차이가 나타난다. 그러나 시간이 경과함에 따라 탭내 DHV가 정상상태에 도달하고 유체흐름이 안정됨에 따라 실험과 계산 결과 차이는 작아져 만족할 만한 수준을 나타내고 있다.

실험결과와 계산결과를 통해 평가된 기/액, 기/고 및 액/고의 각 상간의 물질전달계수값을 Table 1에 나타내었다. Table 1의 물질전달계수값은 K_{La} 이므로 각 상간의 상대 비교값으로 의미를 가지고 있다. 앞에서 설명된 바와 같이 미생물막 젖음정도에 따라 총괄물질전달량이 달라지는데 기/액 물질전달계수값($2.1\sim 2.6$)이 기/고 물

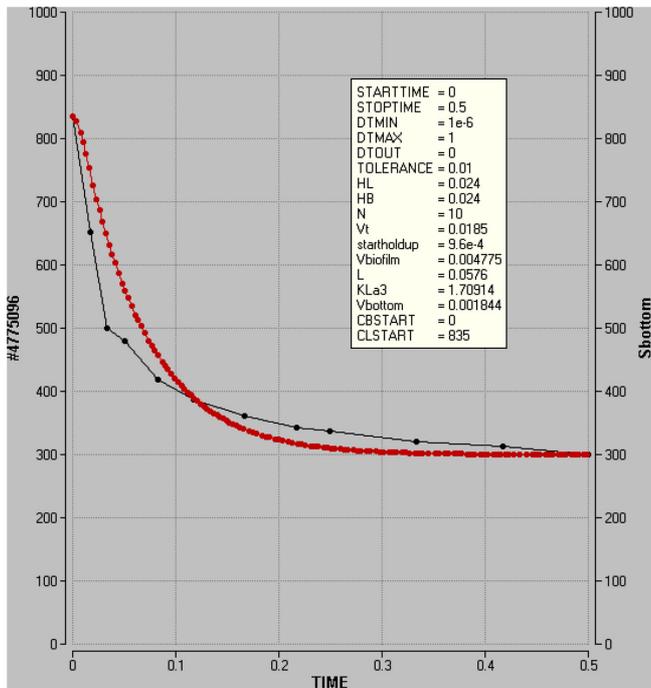


Fig. 6. Comparison of experimental and calculated results for adsorption of wetted biofilm (liquid/solid(biomass)) system (x axis: elapse time (hr), y axis: MTBE conc. in liquid(g/m^3)), (Black line: experimental results, Grey line: calculation results).

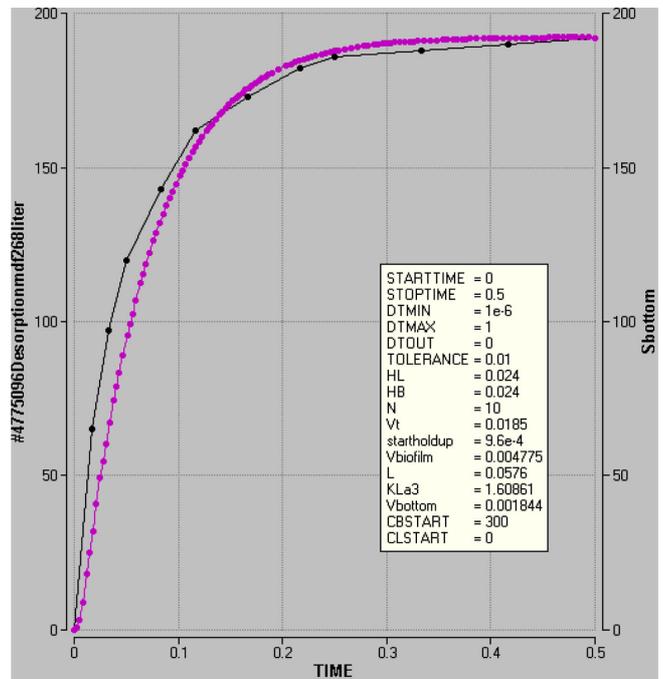


Fig. 7. Comparison of experimental and calculated results for desorption of wetted biofilm (liquid/solid(biomass)) system (x axis: elapse time (hr), y axis: MTBE conc. in liquid(g/m^3)), (Black line: experimental results, Grey line: calculation results).

Table 1. Evaluated mass transfer coefficients for each steps in this work (unit: hr⁻¹)

K_{L1a} (Gas/Liquid)	K_{L2a} (Gas/Solid)	K_{L3a} (Liquid/Solid)
2.40 (2.1~2.6)	2.10 for adsorption	1.71 for adsorption
	1.78 for desorption	1.61 for desorption

질전달계수값(1.78~2.1) 보다 큰 것으로 나타났다. 이는 정성적 평가 결과로는 유의성을 나타내고 있으나 전체 구간에서 정량적 부분에서는 다소 오차를 나타내고 있다. 이는 기/고, 액/고의 동적물질 전달 실험조건에서 실험시작후 정상흐름이 유지될 때까지 불가피한 실험오차 때문으로 판단된다. 본 연구는 생물살수여과탑에서 운전조건에 따른 각 상간의 물질전달계수를 결정하는 실험방법 개발과 model을 확립한 연구결과로 가치가 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 대기오염물질처리를 위한 생물살수여과법에서 물질전달현상을 이해하기 위한 선행 실험결과를 기초로 각각의 운전조건에서 기체/액체(살수액), 기체/고체(미생물)와 액체/고체에서 각각 model을 확립하여 물질전달계수(K_La)를 산정하였다. 생물살수여과법에서 기/액에서는 정상상태물질수지, 그리고 액/고와 기/고에서는 동적물질수지를 이용하여 물질전달 model을 확립하고 그 결과를 고찰하였다. 물질전달 model은 생물살수여과탑을 일정 크기를 구획하여, 각 구획에서의 동적물질수지식을 수치해석 전산코드를 이용해 결과를 구하였다. 물질수지식을 이용하여 계산된 결과는 실험결과와 비교하여 생물살수여과법에서 기/액, 기/고 및 액/고에서 각 상간 K_La 값을 산정하였다. 기/액 물질전달에서는 주요 운전인자중에 하나인 L/G 유량비에 따른 K_La 값은 미생물량에 관계가 없었으며 L/G 유량비가 낮은 영역에서는 L/G 유량비가 증가함에 따라 K_La 값이 선형적으로 증가하며, L/G 유량비가 일정값 이상 영역에서는 L/G 유량비가 더 증가해도 K_La 은 일정값을 나타내고 있다. 기/액 K_La 2.1~2.6 hr⁻¹, 기/고 K_La 1.78~2.1 hr⁻¹로 산정되었으며 각 상간 K_La 값을 비교한 결과 정성적 유의성을 나타내고 있었다. 총괄물질전달계수는 미생물막 젖음정도에 따라 달라지며, 물질전달에 영향을 미치는 인자로는 동적적체량, 기/액 유량비, 반응기내 미생물량, 살수영양액 순환량 등이며 본 연구결과는 탑 설계 및 운전조건 선정에 유용한 자료로 이용될 것으로 판단된다.

Nomenclatures

C_{gi}	: MTBE(tracer) conc. of gas in ith stage (g/m ³)
S_{Li}	: MTBE conc. of liquid in ith stage (g/m ³)
S_{Bi}	: MTBE conc. of solid(biomass) in ith stage (g/m ³)
G	: Gas flow rate (m ³ /hr)
L	: Liquid flow rate (m ³ /hr)
K_{L1a}	: Mass transfer coeff. in gas/liquid (hr ⁻¹)
K_{L2a}	: Mass transfer coeff. in gas/solid (hr ⁻¹)
K_{L3a}	: Mass transfer coeff. in liquid/solid (hr ⁻¹)
a	: Specific interfacial area (m ² /m ³)
$V_T = V_g + V_L + V_B + V_{Ring}$	
V_T	: Total volume in ith stage (m ³)

V_g	: Gas volume(void volume) in ith stage (m ³)
V_L	: Dynamic holdup volume in ith stage (m ³)
V_B	: Solid volume in ith stage (m ³)
V_{Ring}	: Pall ring volume in ith stage (m ³)
n	: Number of stage
H	: Henry's constant (dimensionless)
W_{MTBE}	: MTBE mass transfer rate (g/hr)
$\Delta C_{MTBE(lm)}$: Logarithmic mean of MTBE concentration (g/m ³)

References

1. Devinny, J. S. Deshusses, M. A. and Webster, T. S., *Biofiltration for Air Pollution Control*, Lewis publisher, NY(2011).
2. Won, Y. S. and Deshusses, M. A., "Technology of VOC Removal in Air by Biotrickling Filter," *J. Korean Soc. Atmo, Environ.*, **19**(1), 101-112(2003).
3. Kosteltz, A. M., Finkelstein, A. and Sears, G., "Characterization of Biofiltration System Degrading VOCs," Paper #96-RA87B.02, *Air & Waste Manage. Assoc.* 89th Annual Conference and Exhibition, Pittsburgh, PA(1996).
4. Won, Y. S., "Operating Parameters and Performance of Biotrickling Filtration for Air Pollution Control," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(4), 474-484(2005).
5. Deshusses, M. A. and Cox, H. H. J., *Encyclopaedia Environmental Microbiology*, McGraw Hill, NY(2012).
6. Won, Y. S. and Jo, W. K., "Experimental Evaluation Method of Mass Transfer Coefficient on Biotrickling Filter for Air Pollution Control," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(4), 482-488(2015).
7. Kennes, C. and Veiga, M. C., *Bioreactors for Waste Gas Treatment*, Kluwer Academic Publishers, Boston(2012).
8. Zhu, X. Alonso, C. and Suidan, M. T., "The Effect of Liquid Phase on VOC Removal in Trickle-Bed Biofilters," *Water. Sci. Technol.*, **38**(3), 315-322(1998).
9. Zhu, X., Suidan, M. T. and Alonso, C., "Biofilm Structure and Mass Transfer in a Gas Phase Trickle-Bed Biofilter," *Water. Sci. Technol.*, **43**(1), 285-293(2001).
10. Pedersen, A. R. and Arvin, E., "Effect of Biofilm Growth on Gas-Liquid Mass Transfer in a Trickle Filter for Waste Gas Treatment," *Water Res.*, **31**(8), 1963-1968(1997).
11. Pedersen, A. R. and Arvin, E., "Toluene Removal in a Biofilm Reactor for Waste Gas Treatment," *Water. Sci. Technol.*, **36**(1), 69-76(1997).
12. Alonso, C., Zhu, X., Suidan, M. T., Kim, B. R. and Kim, B. J., "Mathematical Model for Biodegradation of VOCs in Trickle Bed Biofilters," *Water. Sci. Technol.*, **39**(7), 139-146(1999).
13. 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).
14. 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).
15. Deshusses, M. A., Hamer, G. and Dunn, I. J., "Transient-State Behavior of Biofilter Removing Mixtures Vapors of MEK and MIBK from Air," *Biotechnol. Bioeng.*, **49**, 587-598(1996).
16. Zarook, S. M., Shaikh, A. A. and Ansar, Z., "Biofiltration of VOC Mixtures under Transient Condition," *Chem. Eng. Sci.*, **52**(21),

- 4135-4142(1997).
17. Shareefdeen, Z. and Baltzis, B. C., "Biofiltration of Methanol vapor," *Biotechnol., Bioeng.*, **41**, 512-524(1993).
 18. Baltzis, B. C., Mpanias, C. J. and Bhattacharya, S., "Modeling Removal of VOC Mixtures in Biotrickling Filters," *Biotechnol. Bioeng.*, **72**(4), 389-401(2001).
 19. Zarook, S. M., Shaikh, A. A. and Ansar, Z., "Development Experimental Validation and Dynamic Analysis of a General Transient Biofilter Model," *Chem. Eng. Sci.*, **52**(5), 759-773(1997).
 20. Berkeley Madonna(Version 8.0) User's Guide, UC Berkeley(2001).
 21. 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).
 22. Won, Y. S., "Pyrolytic Reaction Pathway of Chloroethylene in Hydrogen Reaction Atmosphere," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(5), 510-515(2011).