

유류오염토양으로부터 발생하는 VOC가스처리를 위한 바이오스크러버 개발

장운영 · 황경엽 · 곽재호 · 최대기

한국과학기술연구원 환경연구센터

Development of a Bioscrubber for Treatment of VOC Emissions from Contaminated Soil with Hydrocarbons

Yoon-Young Chang · Kyung-Yub Hwang
Jae-Ho Kwak · Dae-Ki Choi

*Environment Research Center, Korea Institute
of Science and Technology(KIST)*

ABSTRACT

Aiming at the treatment of large volumes of gas with a low concentration of poorly water soluble VOC(Volatile Organic Compound), a new system is proposed: the combination absorption tower/bioreactor. In the scrubber part of the bioscrubbing system, the contaminating compounds are absorbed in a aqueous phase. The contaminated scrubbing liquid is transported to the bioreactor, where the compounds are biodegraded by aerobic microorganisms (mainly to carbon dioxide, water, and biomass). In this study, separation of a volatile organic compound(VOC) out of a waste gas stream has been carried out using a re-cyclable high boiling point extrant(HBE). The liquid stream containing a high boiling point extrant(HBE) scrubs the gas stream in a direct gas-liquid countercurrent contacting operation in a packed tower for the removal of said component from the gaseous stream. A packed-bed column using Pall Ring was set up in order to simulate practical conditions for the scrubbing tower. The liquid stream transported to the bioreactor is recovered and recycled to the scrubber. The model gas, which contained 400 mg/m³ of toluene, at a rate of 100 L/min, flowed into the packed column where the scrubbing liquid trickled over the packing in countercurrent to the rising gas at 10~15L/min. The bioscrubber designed for large volume air streams containing VOCs showed

removal efficiency up to 80% in an optimum operating conditions during the tests for removing toluene from an air stream by scrubbing the air stream with HBE.

key word : volatile organic compound(VOC), a high boiling point extrant(HBE), packed tower, bioscrubber, toluene

요 약 문

저농도의 난 수용성 VOC 가스가 포함되어 있는 다량의 오염가스를 처리하기 위하여 흡수탑과 생물 반응기의 결합체인 새로운 처리시스템을 제시하였다. 바이오스크러버의 스크러버에서는 세정액으로 기상중의 처리대상오염물질의 흡수가 일어나며 세정액은 생물반응기로 이송되어 호기성 미생물이 오염물을 분해시킨다. 본 연구에서는 폐가스중의 VOC 분리를 위하여 재순환가능한 고비점용매를 사용하였다. 고비점용매를 포함한 세정액은 기/액 향류접촉이 이루어지는 흡수탑의 충전층에서 폐가스중의 오염물을 분리한다. 흡수탑은 Pall ring 충전제로 채워 실제공정을 모사 하고자 하였다. 흡수처리후 생물반응기로 이송된 흡수액은 재생 후 다시 흡수탑으로 재 순환하였다. 실험에 사용된 대상가스는 농도가 400 mg/m³ 인 톨루엔으로, 세정액이 가스흐름과 향류로 약 10~15 L/min의 유량으로 충전층을 적시며 내려오는 충전탑내부로 약 100 L/min의 유량으로 도입하였다. VOC처리를 위해 제작된 본 바이오스크러버에서 고비점용매를 이용한 연속실험결과 최적운전 조건에서 약 80%의 처리율을 얻을 수 있었다.

주제어 : VOC, 고비점용매, 충전탑, 바이오스크러버, 톨루엔

1. 서 론

토양중의 유류오염물질의 위해성은 크게 토양 중의 액상경로를 통한 지하수의 오염과 토양입자의 표면흡착에 의한 토양성분의 장기적인 오염, 그리고 휘발성유기화합물 (Volatile Organic Compound; VOC)의 기상경로를 통한 대기중의 방출로 인한 대기오염 등으로 나타날 수 있다. 이 중 VOC에 의한 대기오염은 짧은 시간내에 넓은 범위에 걸쳐 확산가능성이 크기 때문에 이미 구미지역에서는 이에 대한 규제를 강화해오고 있는 실정이며 우리 나라도 1995년에 대기환경보전법을 개정하여 1999년부터 규제대상으로 계획하고 있다. 대기로 방출된 VOC는 대기 중에서 태양광에 의해 질소산화물(NOx)과 광화학

적 산화반응을 일으켜 ground level 오존을 만들어 대기중의 스모그 현상을 야기시키기도 하며 직접 인체에 흡입되었을 경우 발암성물질로도 알려져 있다.

토양내의 VOC성분은 일반적으로 Soil Vapor Extraction (SVE)과 같은 In-situ 토양정화공정이나 토양세척과 같은 Ex-situ 토양정화공정 등에서도 부가적으로 발생하여 여기에 대응하는 처리공정의 개발이 다각도로 이루어져 왔다¹⁾. 이러한 VOC배출공정에서 이들을 처리하는데 사용되어 왔던 저감기술들은 이들 유기물질들의 배출규제가 더욱 더 강화되자 보다 효과적이고 경제적인 방법으로 대체하고자 많은 연구가 진행중이다²⁾. 그 중 미생물을 이용한 폐가스의 처리방법은 1920년대에 도입된 이후로 주로 독일

및 네덜란드 등 유럽을 중심으로 광범위하게 연구 적용되어 왔다³⁾. 우리 나라에서도 이미 토양 탈취 등 생물학적인 방법으로 VOC를 처리하는 공법이 사용되어 온 바 있으나 실제 현장적용에 있어서 많은 어려움을 겪고 있는 실정이다. 생물학적 VOC 처리장치는 기존의 물리화학적 장치에 비하여 특히 낮은 투자비 및 유지관리비, 안전한 운전조건(상온 및 상압조건), 그리고 무해한 부산물로 인한 이차처리의 불필요성 등의 장점을 가지고 있다⁴⁾.

본 연구에서는 타 공정에 비하여 비교적 높은 경쟁력을 갖고 있는 Bioscrubber장치를 이용한 VOC처리 실험을 통하여 공정의 적용성 및 성능면에서의 타당성을 알아보았다. 또한 본 연구에서는 기존의 생물학적 VOC처리공정의 이점인 경제성과 안정성을 극대화시키면서 결정적인 단점이었던 난수용성 VOC에 대한 적용범위의 한계를 크게 확대시키기 위하여 고비점용매(High Boiling point Extrant; HBE)를 이용한 Bioscrubber를 개발하여 VOC처리기술에 대한 적절한 방향을 제시하고자 하였다.

2. VOC 처리기술

본 연구에서 수행한 Bioscrubber를 이용한 VOC처리기술은 크게 흡수에 의한 VOC분리공정과 생물학적 방법에 의한 VOC파괴공정으로 구분된다. 일반적인 VOC 흡수에 대한 기술은 다음과 같다. 흡수공정은 기체와 액체가 향류 또는 병류로 접촉해서 VOC 함유기체로부터 VOC가 액상 흡수액으로 전달되는 공정으로 흡수제와 흡수된 VOC와의 반응성 여부에 따라 물리흡수와 화학흡수 두가지로 구분할 수 있다. 일반적으로 물, 가성소다용액, 암모니아 또는 고비점 탄화수소 등과 같은 흡수액이 사용되는데, 이때 흡수액의 선택은 VOC특성에 따라 달라지며 만약 VOC가 수용성이면 물이

좋은 흡수제가 될 수도 있다. 흡수장치는 보통 기체와 액체가 향류로 접촉되지만 병류와 교차 흐름도 가능하며 충전탑, 분무탑, Venturi scrubber, 다단탑과 같은 4가지 Type이 주로 사용되고 있다⁶⁾.

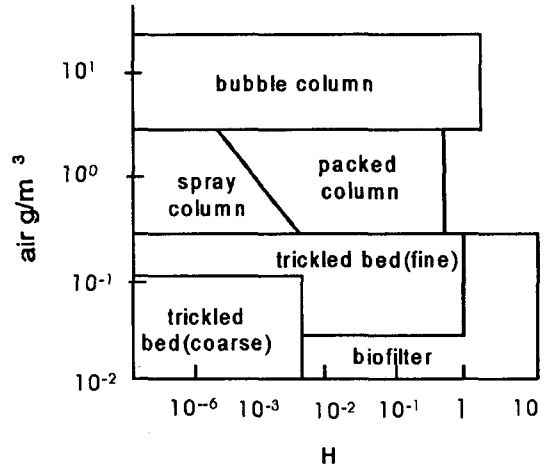
본 실험에서 사용한 충전탑형태의 흡수탑은 보통 탑내에 금속, 세라믹 또는 플라스틱 재료로 된 불규칙충전물이나 규칙충전물로 채워져 있다. 액체는 기체와의 접촉면적을 크게하기 위해 탑정에서 고르게 분산시켜 주며 분산된 액체는 충전물의 표면에 얇은 film을 형성하면서 아래로 흐르게 된다. VOC를 함유한 기체는 탑저로 보내 액체와 접촉하면서 VOC가 액상으로 전달되면서 탑정으로 빠져나가게 된다. 충전물은 기체와 액체의 접촉면적 즉, 물질전달 면적을 최대화하기 위해 제작되었으며 최근에는 고효율의 충전물이 많이 개발되어 사용되고 있다⁷⁾. 충전탑을 설계할때는 배출가스 중의 입자상 물질에 의해 막히거나 오염되어 유효표면적이 작아지지 않도록 주의해야 한다. 그리고 탑정에서의 액체 분산이 충전탑의 성능에 큰 영향을 주기 때문에 기체흐름을 방해하지 않는 범위내에서 액체가 전 면적에 고르게 분산되도록 해 주어야 한다.

본 연구에서는 흡수탑내에서 처리 가능한 유입수내의 난수용성 VOC의 농도범위와 처리량을 확대하고자 고비점용매를 이용하여 폐가스 중의 VOC를 분리하고자 하였다. 고비점용매 사용의 장점은 높은 흡수율에 의한 장치의 축소가 가능과 처리세정수 가운데의 고비점용매를 분리 후 재사용함으로써 경제성을 높일 수 있는 장점을 가지고 있다. 고비점용매는 우선 물과의 용이한 분리, 무독성, 난생분해성, 낮은 증기압, 낮은 점도 및 물의 비중과 큰 차이를 가지고 있는 특성을 나타내야 한다³⁾. VOC분리실험에 쓰인 문헌상의 몇가지 고비점용매와 적용대상범위를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. List of High Boiling Point Extrant (HBE) and Treated VOCs

HBEs ^{5, 6)}	VOCs ⁷⁾
<ul style="list-style-type: none"> • Krytox • Diethyleneglycol-dibutylether • Benzylacetate • 4-Tolualdehyde • Oleyl alcohol • Di-2-ethylhexyl-phthalate 	<ul style="list-style-type: none"> • Alcohols • Aromatic Hydrocarbons • Chlorinated Compounds • Ketones • Esters • Ethers • Aldehydes • Amines

생물학적 VOC처리장치는 기존의 포기조내 미생물을 이용하는 활성슬러지법, 토양의 흡착 및 이온교환능과 미생물의 분해능을 이용한 토양탈취법, 충전층에 부착시킨 고정층미생물에 의한 Biofilter, 흡수액에 VOC를 흡수시킨 후 이를 충전층에 살포하여 고정층 미생물로 분해하는 Bioscrubber 등으로 구분할 수 있다²⁾. Fig. 1은 이들 생물학적 VOC처리방법들의 적용범위를 운전조건과 헨리상수(H)로 표시되는 처리물질의 휘발성에 따라 나타낸 것이다³⁾. 최근, 이들 생물학적 처리방법 중 기술적으로 제약이 용이하며 설치에 신속성이 있는 Bioscrubber 공정에 대한 관심이 부각되고 있다. Bioscrubber는 scrubber부분(세정탑)에서 기상의 VOC를 액상의 세정액으로 흡수한 후 생물반응기로 보내어 호기성 미생물에 의해 이산화탄소와 물, 미생물군체로 변환시키는 처리장치이다. 그러므로 Bioscrubber는 원리상으로 기존의 폐가스정화에 사용되던 세정탑과 폐수정화에 사용되던 폐수처리장치의 복합체인 것이다. 물질전달과 분해가 각각 다른 장소에서 일어나기 때문에 Biofilter 보다 고농도의 경우에도 적용가능하며 공정상 세정탑과 생물반응기는 각각 분리하여 최적화 될 수 있는 장점을 가지고 있다.

**Fig. 1.** Application area of diverse biological cleaning systems³⁾.

3. 실험장치 및 방법

Fig. 2는 신공정의 Bioscrubber Process에 대한 개략도이며, 이는 흡수탑과 생물반응기 크게 두 가지 공정으로 구성되어 있다. 감압송풍기에 의해 주위로부터 흡입된 일정량의 공기는 톨루엔 발생장치①에서 발생된 톨루엔 가스와 혼합되어 일정농도의 폐가스로서 흡수탑②의 하부로 유입된 후 pall ring으로 충전된 충전층을 통과하면서 흡수탑 상부에 위치한 nozzle로부터 균일하게 분사되는 세정수와 접촉하면서 정화된 후 배출된다. 한편 충전층을 통과한 세정액은 흡수탑 하부로 낙하된 후 완전 혼합조인 생물반응기③로 유입, 재생되어 흡수탑으로 재순환된다. 세정액의 조성은 VOC에 대한 흡수 및 적용 범위를 증가시키기 위해 첨가된 HBE가 ejector④에 의해 에멀션 상태를 유지하면서 흡수된 톨루엔이 미생물에 의해 분해, 처리될 수 있도록 activated sludge가 현탁 상태로 유지되었고 이때 생물반응기의 상태를 파악하기 위해 DO meter 및 pH meter를 부착하였다. Table 2는 Bioscrubber 공정의 제원을 나타내고 있다.

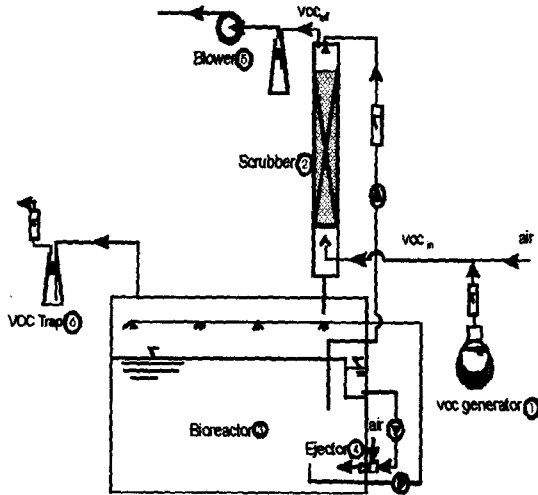


Fig. 2. A schematic of a bioscrubber process.

여기서 쓰인 HBE는 생물학적으로 안정성과 무해성이 입증된 물질을 선택하여 사용하였다. 톨루엔 발생장치는 톨루엔이 담겨진 1 L 용량의 플라스크를 끓는점 이상의 온도로 유지하면서 일정유량의 공기를 톨루엔 액상 하부로 부터 폭기시켜 이때 탈기된 톨루엔 가스가 임의의 온도로 보정된 냉각관을 통과하면서 포화 농도의 톨루엔 가스가 되어 흡수탑의 유입공기관내로 주입, 외기로 부터 유입된 공기와 함께 난류형성관을 통과하면서 완전 혼합되어 흡수탑으로 흘러가도록 제작하였다. 시료가스의 채취는 유입가스관과 흡수탑 상부의 배출관, 각각의 시료채취구를 통하여 이루어졌고 분석은 Gas Chromatograph (HP5890-II Model, Hewlett-Packard Co.)를 이용하여 가스상의 톨루엔 농도를 측정하였다. 이때 Detector는 FID를 사용하였고, OV-17 HWP (100~120 mesh) 이 충전된 stainless steel column (6ft×1/8in. i.d.)을 사용하였으며, 온도조건은 oven 180℃, injector와 detector 220℃를 유지, 운반가스인 질소가스는 40 ml/min로 흘려보냈다.

Table 2. A Summary of Bioscrubber Process

Tower	Material : acryl Diameter : 10 cm Height : 180 cm
Packing	Type : Pall Ring (plastic) Size : 2.5 cm Approx. no./cm ³ : 0.053 Approx. w.t : 0.017 g/cm ³ Approx. surface : 2.1 cm ² /cm ³ Void fraction : 90% packing factor : 55
Flow	Gas : 100~200 L/min Liquid : 10~20 L/min
Bio reactor	Material : Glass Size : 150cm(L)×75cm(W)×90cm(H) Type : Aerated CSTR
HBE	Viscosity(25℃) : 5 cm ² /s(cSt) Specific gravity(25℃) : 0.96 Volatilization rate : below 0.5 Viscosity temp. Coef. : 0.59 Freezing point : below -50℃ Ignition point : above 300℃
Ejector	Function : emulsification of HBE, aeration Pump : LG PU-150II, 3tkd, 220V, 2hp Rate : 80 L/min (max. 95 L/min) Aeration : 30 L/min (max. 80 L/min)

4. 실험결과 및 고찰

먼저 설치된 흡수탑에 대해 세정액 중의 고비점용매의 함량에 따른 톨루엔의 초기흡수율 및 흡수탑내의 압력강하의 변화를 살펴봄으로써 고비점용매의 첨가에 따른 흡수탑의 성능 및 운전조건의 변화를 살펴보았다. Fig. 3은 세정수유입량 10 L/min, 유입폐가스량 100 L/min, 유입톨루엔 가스농도 400 mg/m³의 운전조건에서 HBE의 함유량을 변화시키며 실험한 결과이다. 순수한 물인 경우, 20%의 흡수효율을 나타내는

반면에 고비점용매를 함유한 세정액을 사용한 경우, 같은 조건에서 93%이상의 높은 흡수효율을 보여주었다.

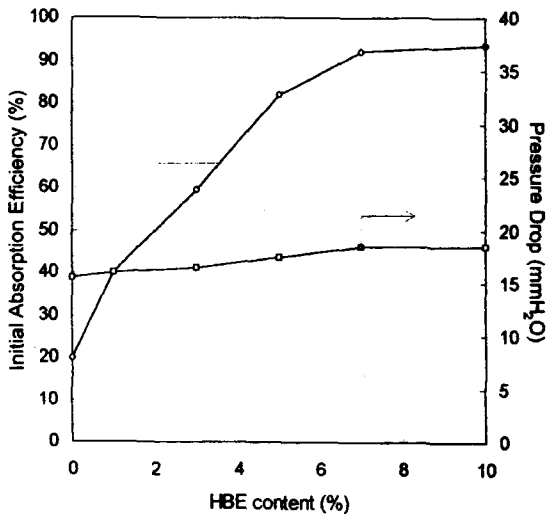


Fig. 3. Effect of HBE content on toluene absorption and pressure drop in absorption tower (Liquid rate= 10 L/min, Gas rate= 100 L/min, Ctol= 400mg/m³)

낮은 고비점용매의 함유범위에서는 함유율의 증가에 따라 세정액의 세정효과가 비례하여 증가하나 세정액내 고비점용매가 7% 이상인 경우 톨루엔의 흡수정도가 거의 일정하여 이때가 본 실험조건에서의 최대흡수율을 얻기 위한 임계함유율임을 알 수 있다. 또한 위의 실험과 같은 운전조건에서 세정액내의 고비점용매 함유량 변화에 따른 흡수탑내의 압력강하를 측정하여 본 결과 순수한 물을 사용하였을 경우 15.5 mmH₂O, 고비점용매 7%함유한 세정액인 경우 18.5 mmH₂O를 보여 주어 고비점용매의 첨가에 따른 압력강하의 증가가 크지 않음을 알 수 있었다. 위의 실험결과는 세정액내에 고비점물질의 첨가로 인한 흡수효율의 뚜렷한 개선과 사용된 고비점물질에 의한 압력강하와 같은 공정상의 문제가 없음을 보여주어 고비점용매의 사용조건

을 만족시켜 주고 있음을 보여주고 있다. 그러나 Fig. 4에서 보는 바와 같이, 7% 고비점용매함유

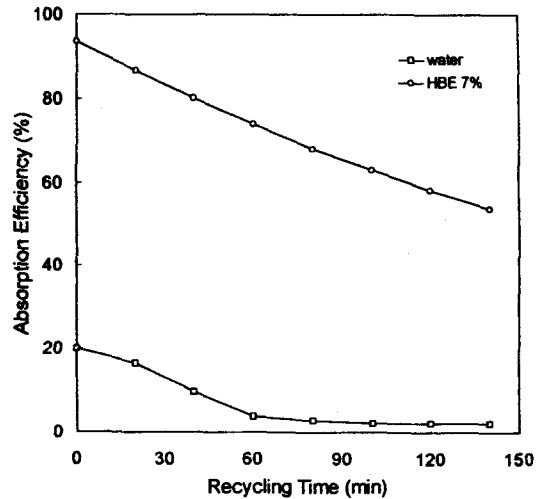


Fig. 4. Effect of liquid recycling time on toluene absorption in absorption tower (Liquid rate = 10 L/min, Gas rate= 100 L/min, Ctol= 400mg/m³)

세정액을 재생하지 않고 바로 연속순환시켰을 경우 세정액의 톨루엔에 대한 흡수효율은 시간에 따라 낮아지고 있는데 이는 고비점용매내의 VOC물질의 축적으로 인하여 고비점용매의 VOC에 대한 높은 분배계수에도 불구하고 흡수탑내에서의 물질전달속도가 점차 감소되기 때문이다. 세정액이 물인 경우 그 영향이 더욱 빠르게 나타난다. 따라서 연속적으로 일정한 높은 흡수율을 유지하기 위하여 흡수탑으로 재유입전에 세정액의 재생공정이 필요함을 알 수 있다.

흡수탑에서 사용된 세정액을 생물반응기에서 재생한 후 연속 순환시켜 톨루엔의 제거를 실험한 결과, 초기 약 30일까지는 생물반응기의 불안정한 운전상태로 인하여 낮은 처리효율을 보여 주었으나 그 이후 안정한 단계에 도달하여 약 80%의 처리효율을 유지하였다 (Fig. 5). 이때의 운전조건은 폐가스유량 100L/min, 세정액유량 20L/min, 톨루엔유입농도, 500~700 mg/m³, 세

정액중의 고비점용매의 함유율은 7% 이었다. 생물반응기내에서 폭기에 의한 톨루엔의 손실은 측정 결과 바이오스크러버내로의 톨루엔 유입량의 약 2%미만으로 나타나 미세함을 알 수 있었다. Fig. 5에 나타난 정상상태에서의 주기적인 흡수율의 작은 변화는 흡수탑에서 생물반응기를 거쳐 유입되는 세정액중의 슬러지가 충전층내의 축적으로 인하여 기 액간의 접촉효율이 점차 낮아짐에 따라 흡수율 또한 낮아져 역세척으로 흡수율을 다시 정상치로 회복하는 공정을 반복하였기 때문이다.

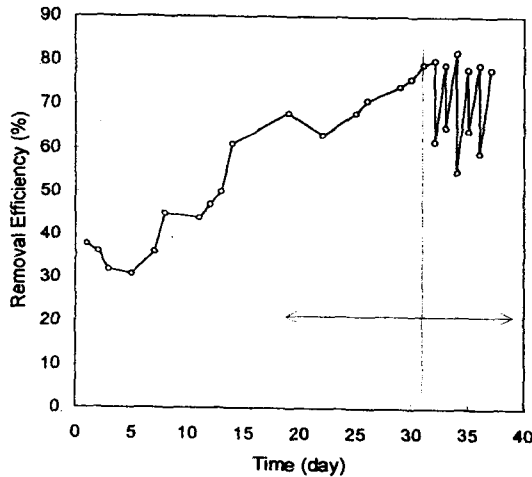


Fig. 5. Temporal change of performance of bioscrubber for toluene removal (Liquid rate= 20 L/min, Gas rate= 100 L/min, Ctol= 500mg/m³, HBE 7%)

Fig. 6은 Fig. 5의 정상상태에서 보여 준 흡수율의 주기적인 변화 중 역세척하기 전까지의 시간에 따른 흡수율 및 압력강하의 반비례적인 변화를 확대하여 보여 주고 있다.

본 실험에서는 매 24시간의 운전 후 흡수탑내의 세정능력을 일정하게 유지하기 위하여 역세척을 하였으며 약 10~15 sec 간의 역세척 후 깨끗한 상태의 충전탑으로 회복할 수 있었다. 이때 28~30℃의 온도에서 운전되는 생물반응기에서의 pH 및 DO의 값은 Fig. 7에 나타난 바와 같

이 각각 평균적으로 7과 2를 나타내어 미생물의 정상적인 활동을 위한 조건을 유지함을 알 수 있었다.

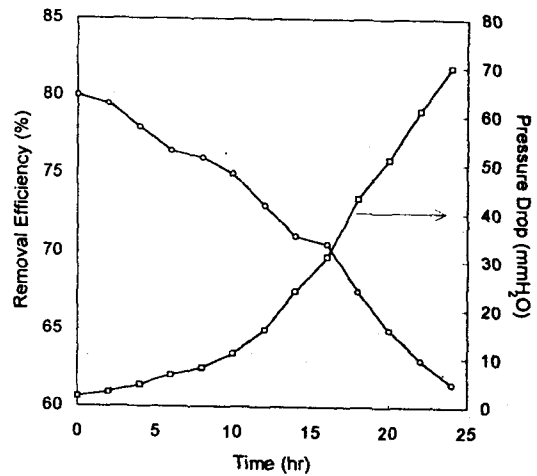


Fig. 6. Temporal changes in removal efficiency and pressure drop before backwashing of scrubber (Liquid rate= 20 L/min, Gas rate = 100 L/min, Ctol= 500mg/m³, HBE 7%).

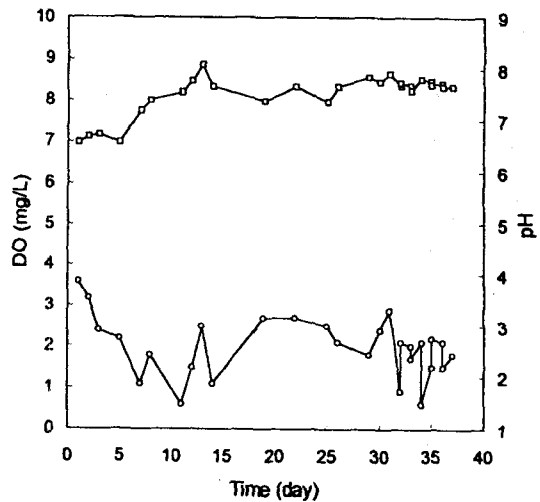


Fig. 7. Temporal Change of DO and pH in bioreactor (Liquid rate= 20 L/min, Gas rate= 100 L/min, Ctol= 500mg/m³, HBE 7%)

5. 결 론

본 연구에서 수행한 Bioscrubber를 이용한 VOC처리에 대한 실험결과, 미생물이 현탁되어 있는 세정액에 HBE를 혼합, 사용함으로써 VOC에 대한 Bioscrubber Process의 적용범위가 크게 확대, 개선 될 수 있었고 기존의 VOC처리를 위한 생물학적 처리공정의 운전범위의 한계를 크게 넓힐 수 있는 잠재성을 확인 할 수 있었다. 또한 사용된 세정액을 경제적인 생물학적 방법으로 재생하여 연속사용함으로써 비용 및 장치면에서도 효율적인 공정으로써의 평가를 얻을 수 있었다. 한편, 충전탑을 흡수탑으로 사용할 경우, 충전재 종류 및 크기에 따라 활성슬러지에 의한 void fraction의 축소로 인해 압력강하손실 등의 문제가 야기 될 우려가 있으므로 여기에 대한 신중한 선택과 back washing과 같은 주기적인 세척공정으로 일정한 성능을 유지하도록 하여야 함을 알 수 있었다. 앞으로 기존의 충전탑 형태의 흡수탑을 개선, 좀 더 향상된 기 액접촉이 이루어 질 수 있는 고성능 기 액접촉장치의 개발과 생물반응기에서 고비점용매의 충분한 체류시간을 유지하여 고비점용매내의 VOC성분의 생물학적 분해율이 높은 상태로 유지될 수 있도록 장치개선에 대한 연구가 요구된다.

참 고 문 헌

1. Malcolm Pratt, Remedial Processes for Contaminated Land, Inst. Chemical Engineers, USA, pp.113~120 (1993).
2. Edward N.Ruddy., Leigh Ann Carroll., "Select the Best VOC Control Strategy, Chem. Eng. Proc., pp.28~35 (1993).
3. A.J. Dragt and J. van Ham, Biotech. for Air Pollution Abatement and Odour Control Policies, Elsevier Sci. Pub., USA, pp.22~28, 77~82, 135~149 (1992).
4. Vigneron, Hermia, "Volatile Organic Compounds Treatment Techniques", Characterization and Control of Odours and VOC in the Process Industries, pp.263~276 (1994).
5. J.A. Scott, A.J. Daugulis, M. Trotin, F. Acosta, and S.H. Shpherd, "Recovery of Volatile Organic Compounds Condensed out of Waste Gas-Streams by Selected High Boiling Point Extrants", J. Chem. Tech. Biotechnol., 67, pp.397~403 (1996).
6. Ralph F., Strigle, Jr., "Packed Tower Design and Appl.", 2ed., Gulf Publishing Company, pp.1~30, 49~92, 113~149 (1994).
7. James W.Fullarton., "Packed Towers in Processing and Environmental Technology" VCH, pp.23~27, 119~141, 337~365 (1995).
8. Ehrier, Arthur James., "Solvent composition and process employing same", European Patent Application, N:88119157.1. (1988).