

황화수소를 함유한 폐가스에 대한 바이오필터의 처리거동

박상원¹, 김지은, 홍수현, 임무현¹, 임광희*

대구대학교 화학공학과, ¹식품공학과

(khlm@daegu.ac.kr*)

Transient behavior of biofilter treating waste-air containing hydrogen sulfide

Sang-Won Park¹, Ji-Eun Kim, Soo-Hyeun Hong, Moo-Hyun Yim¹, Kwang-Hee Lim*

Department of Chemical Engineering and ¹Food Engineering, Daegu University

(khlm@daegu.ac.kr*)

1. 서론

황화수소는 독성이 있고 무색이며 연소성이 있는 공기보다 무거운 가스이다. 이 가스의 감지최소농도는 0.47ppb로서 아주 낮아서 악취의 주요인자이다. 황화수소를 제거하기 위한 물리화학적 방법은 상대적으로 높은 에너지비용 또는 높은 화학적 처리비용이 소요되어서 상대적으로 경제적 생물학적 탈취방법인 바이오필터는 황화수소의 탈취처리에 있어서 유망한 대안으로서 부상하고 있다. 황화수소를 포함한 폐가스의 처리를 위한 바이오필터 공정에서 중요한 인자 중의 하나는 미생물담체에 고정화할 미생물의 선정으로서 황산화박테리아는 *Thiobacillus*와 Filamentous 황박테리아 등이 있는데 *Thiobacillus*는 산성 pH에서 최적활성을 보이며 강산성조건에서도 성장과 물질대사를 할 수가 있다고 알려져 있다.[1] 황화수소를 포함한 가스의 바이오필터에 의한 탈취연구는 Chung et al.[2, 3, 6, 7, 8], Cho et al.[4] 및 Wani et al.[5]과 같은 연구자들에 의하여 수행되었다. 그러나 그들은 황화수소의 비교적 낮은 농도 및 높은 농도까지의 폭 넓은 폐가스의 인입농도를 적용하지 않았고 바이오필터의 출구농도만을 관찰하였다. 따라서 이번 연구에서는 30-500ppmv의 폭넓은 인입농도에서의 바이오필터 각단의 농도변화를 바이오필터 운전시간에 따라서 각각 측정하여서 폭넓은 황화수소 농도에서의 바이오필터의 동적 특성을 관찰하였다.

2. 실험

2.1 바이오필터 시스템의 구성

여러가지 단계에서 황화수소의 inlet load량과 농도를 변화시켜서 황화수소의 시간에 따른 바이오필터에서의 처리추이를 관찰하기 위하여 바이오필터 실험(A)을 수행하였다.

실험의 수행을 위하여 아크릴을 소재로 한 바이오필터를 downflow방식으로 운전하기 위하여 반응기를 제작하였다. 당 바이오필터 실험은 광촉매와 바이오필터 hybrid 시스템에서 황화수소의 처리효율의 비교를 위한 control로서 4개의 sampling port를 각각 설치하여, 각 port의 바이오필터 높이에서의 폐가스의 처리분석을 하였다. 바이오필터는 담체를 바이오필터 상부관 및 하부관에 18cm 및 20cm 각각의 높이로 채워 넣어서 바이오필터의 총 유효높이는 38cm로 하였다.

바이오필터에는 평균지름(Dp)이 3mm인 입상 활성탄(GAC)과 0.6mm인 compost의 각각을 같은 부피로 혼합한 담체를 사용하였다. 바이오필터 시스템에 대한 공정도를 그림 1과 같이 나타내었다.

Table 1. Theoretical values of operating condition from each stage of biofilterA

단계(times)	1단계 (1-10)	2단계 (11-20)	3단계 (21-30)	4단계 (31-40)	5단계 (41-50)	6단계 (51-55)	7단계 (56-60)
이론값							
Q (L/min)	0.5	1		2			
C _{go} (ppmv)	30		60		100	250	500
C _{go} (S-g/m ³)	0.043		0.086		0.143	0.358	0.715
τ (min)	1.72	0.86		0.43			
Inlet load (g/m ³ /h)	1.5	3	6	12	20	50	100
황화수소 주입량(L/min)	0.015	0.03	0.06	0.12	0.2	0.5	1.0

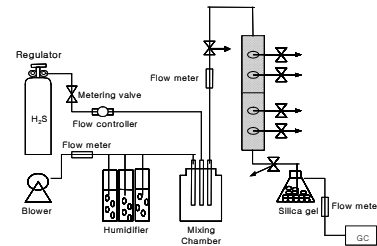


Fig. 1. Schematic diagram of biofilter A

※Q: air flow rate
 C_{go}: feed concentration
 τ: retention time (유효높이: 0.38m)

2.2 미생물 접종

황화수소에 대한 분해능이 있는 미생물을 바이오필터의 담체에 접종하기 위하여 *Thiobacillus sp.* IW를 부산대학교에서 분양 받아 배양하였다. 아래의 표1과 같은 조성의 medium을 조제한 후에 Clean bench 안에서 petri-dish 안에 있는 미생물을 백금으로 긁어서 조제한 medium에 떨어뜨려서 shaking incubator에 넣은 후에 30°C에서 200rpm의 조건으로 진탕 배양하였다. 이때에 optical density를 spectrometer를 사용하여 660nm의 파장에서 3시간마다 측정하여 흡광도가 0.8 이상일 때에 바이오필터A의 담체에 접종하였다.

2.3 VOC 분석방법

Flame photometric detector(FPD)와 silica capillary column(30mx0.32mm, 4μm thickness)을 장착한 가스크로마토그래피(Shimazu, GC-2010AF)를 RiGas에서 주문하여 구입한 황화수소(1ppmv)의 표준가스로 calibration을 수행하였고 injection port, 오븐 및 detector의 온도는 각각 100°C, 50-230°C와 225°C를 유지하였다. 공기, 헬륨 및 수소의 유량은 82, 4 및 85ml/min을 유지하였다. 황화수소를 함유한 폐가스가 들어가는 바이오필터의 인입구, 처리되어 나오는 배출구 및 각 sampling port에서 용량이 1L인 테트라 백(1L)을 연결시켜서 황화수소용 검지관(Gastec, 4LK-4LT 및 4L-4LL)을 사용하여 각각의 가스내의 황화수소의 농도를 측정하였다.

Table 1. Compositions of medium

Medium component		Medium component	
NH ₄ Cl	0.5g/L	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.01g/L
K ₂ HPO ₄	4.0g/L	FeSO ₄	0.05g/L
KH ₂ PO ₄	4.0g/L	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.01g/L
MgSO ₄	0.8g/L	CuSO ₄	0.01g/L
Na ₂ -EDTA	0.5g/L	CoCl ₂	0.01g/L
ZnSO ₄	0.22g/L	Na ₂ S ₂ O ₃	8g/L
CaCl ₂	0.05g/L	yeast extract	2g/L

2.4. 바이오필터(A)의 실험 및 운전

황화수소를 함유한 폐가스의 처리를 위하여 각각의 바이오필터를 30일(2회/1일의 회수로 총 60times 실험)동안 약 35℃의 온도조건 하에서 표1과 같은 운전조건으로 운전하였다.

3. 결과 및 고찰

바이오필터에서 황화수소만을 함유한 폐가스의 처리를 위하여 바이오필터를 표 1과 같은 여러 운전조건 아래에서 운전하였을 때의 바이오필터의 feed inlet, 처리가스의 exit 및 각 sampling port에서 측정된 황화수소의 농도 추이는 그림 2와 같다.

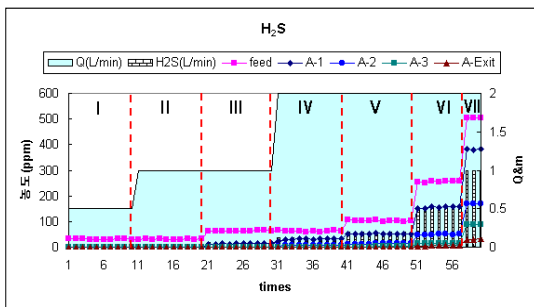


Fig. 2. Various hydrogen sulfide concentrations of biofilter A at each sampling port versus experimental times

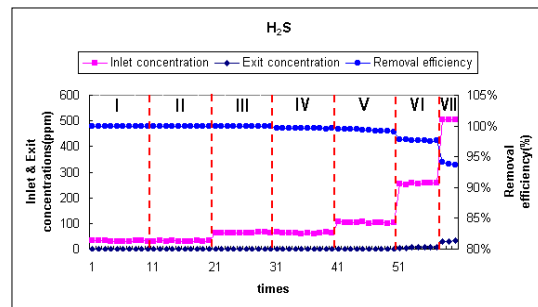


Fig. 3. Removal efficiency, inlet and exit concentrations versus times

바이오필터A의 가동후 5일(10times) 동안은 이론적인 황화수소의 inlet load가 각 단계 중에서 가장 작은 1.5g/m³/h임에도 불구하고 각단계에서의 파과곡선(breakthrough curve)들의 시간변화에 따른 거동은 이미 흡착이 포화된 상태임을 보이고 있고 두 번째 단계(11times에서 20times까지)에서 황화수소 주입량 및 공기공급량이 각각 2배 증가하여 표 3 및 그림 8에서와 같이 feed 중의 황화수소 농도의 변화는 없으나 공기공급량이 증가하여 상대적으로 바이오필터A에서의 체류시간이 짧아졌음에도 불구하고 그림 3와 같이 removal efficiency가 1단계와 같이 거의 100%를 유지하였다.

3단계(21times부터 30times까지)에서는 2단계와 같은 체류시간으로 하고 황화수소 feed 농도와 황화수소 inlet load는 2배로 증가시켜서 바이오필터A를 운전하였다. 제4단계는 황화수소 feed농도는 그대로 유지하고 체류시간을 0.5배로 하여 황화수소부하를 2배로 증가시켰다. 그 결과 그림 3에서와 같이 removal efficiency는 약간 감소하여 99.5% 정도를 보였다. 한편 5단계에서는 4단계와 같은 체류시간을 적용하였으나 67% 증가한 황화수소 feed 농도를 운전조건으로 하여 결과적으로 inlet load를 4단계보다 67% 증가시켰고 그림 3와 같이 removal efficiency는 99%까지 감소하였다. 제6단계(51times부터 55times 사이)에서는 5단계와 같은 체류시간을 유지하며 황화수소 feed농도를 2.5배로

증가시켜서 결과적으로 inlet load를 5단계보다 2.5배 증가시켰다. 그 결과 removal efficiency는 5단계보다 약간 감소한 98% 정도를 나타내었다. 제7단계(56times부터 60times까지)에서도 6단계와 같은 체류시간을 유지하고 황화수소 feed농도를 2배로 증가시켜서 inlet load를 6단계보다 2배로 증가시켰다. 제 7단계의 removal efficiency는 지금까지보다 훨씬 감소한 94% 정도를 나타내었다.

바이오필터A의 운전에 있어서 각 단계별로 시간이 지나갈 때에 황화수소에 대한 removal efficiency 와 elimination capacity 및 inlet load의 거동을 그림 3 및 그림 4가 각각 보여주고 있다.

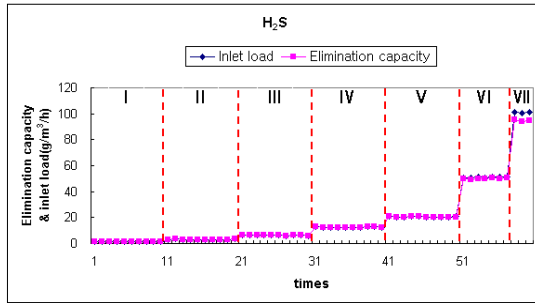


Fig. 4. Elimination capacity($\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$) and inlet load versus times

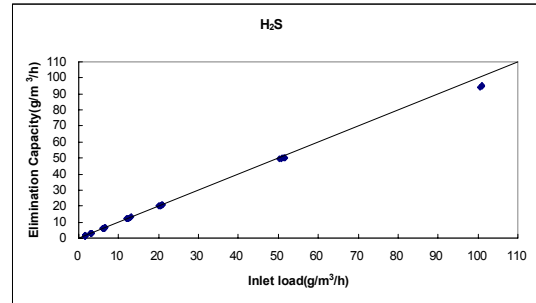


Fig. 5. Elimination capacity($\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$) versus inlet load at the exit of biofilter A

Removal efficiency는 그림 3에서처럼 거의 100%를 유지하다가 그림 4에서와 같이 inlet load가 약 $50\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$ 를 초과할 때부터 elimination capacity와 함께 떨어지기 시작하여 약 94% 수준을 유지하고 있음을 알 수가 있고 그림 5에서와 같이 최대 elimination capacity 값은 약 $95\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$ 이었다.

4. 결론

동부피의 활성탄과 compost를 미생물담체로 하여 *Thiobacillus sp.* IW를 고정화하여 여러 가지의 운전조건 하에서 바이오필터A를 운전하였다. 바이오필터A의 운전결과 황화수소의 inlet load가 약 $50\text{S-g}/\text{m}^3/\text{h}$ 를 초과할 때부터 removal efficiency는 떨어지기 시작하여 약 94%를 유지하였고 최대 elimination capacity는 약 $95\text{S-g}/\text{m}^3/\text{h}$ 이었다.

5. 감사의 글

본 연구는 농림부의 농림기술개발 연구과제 (과제번호 203122-3)로서 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

6. 참고문헌

1. Islander, R. I., Deviny, J. S., Mansfield, F., Postyn, A., and Shin, H. (1990) *J. Environ. Eng.* 117, 751-770
2. Chung, Y.-C. Huang, C., and Tseng, C.-P. (1996) *Journal of Biotechnology*, **52**, 31-38.
3. Oyarzun, P., Arancibia, F., Canales, C., and Aroca, G. E. (2003) *Process Biochemistry*, **00**, 1-6
4. Cho, K.-S., Ryu, H. W., and Lee, N.Y. (2000) *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **90**, 25-31
5. Wani, A. H., Branion, M. R., and Lau, A. K. (1998) *Journal of Hazardous Materials*, **60**, 287-303
6. Chung, Y.-C., Huang, C., and Tseng, C.-P. (1996) *Biotechnology Progress*, **12**, 773-778
7. Chung, Y.-C., Huang, C., and Tseng, C.-P. (1996) *Journal of Biotechnology*, **52**, 31-38
8. Chung, Y.-C., Huang, C., and Tseng, C.-P. (2001) *Chemosphere*, **43**, 1043-1050