

Hybrid시스템을 이용한 폐가스에 함유된 황화수소와 톨루엔의 동시처리

임광희*, Wang Zhi Ping

대구대학교 화학공학과

(khlm@daegu.ac.kr*)

Simultaneous treatment of hydrogen sulfide and toluene contained in waste-air with hybrid system

Kwang-Hee Lim*, Wang Zhi Ping

Department of Chemical Engineering, Daegu University

(khlm@daegu.ac.kr*)

1. 서론

황화수소를 포함한 가스의 바이오필터에 의한 탈취연구는 Chung et al.[1], Oyarzun et al.[2], Cho et al.[3] 및 Wani et al.[4]과 같은 연구자들에 의하여 수행되었다. 황화수소와 휘발성유기화합물(VOC)을 동시처리할 경우에, 주로 중성 pH에서 최적활성을 보이는 VOC의 분해미생물들은 황화수소의 많은 부하에서 유발되는 어느 정도 이하의 강한 산성pH에서는 활성을 잃어서 동시처리가 어렵다고 알려져 있다. Cox and Deshusses[5]는 biotrickling filter를 사용하여 폐가스 중에 포함된 황화수소(170ppmv까지)와 톨루엔(2.2g/m³/h까지)의 동시처리를 수행하였다. 이번 연구에서는 우선적으로 광촉매반응공정을 통하여 바이오필터로 인입하는 과부하된 황화수소(1000ppmv까지)와 톨루엔(4g/m³/h까지)의 inlet load를 경감시키는, 바이오필터와 광촉매반응기를 조합한 hybrid 시스템을 사용하여 바이오필터의 각단에서 폐가스에 포함된 황화수소와 톨루엔의 동시처리거동을 관찰하였다.

2. 실험**2.1 바이오필터 시스템의 구성**

여러가지 단계에서 황화수소와 톨루엔 각각의 inlet load량과 농도를 변화시켜서 황화수소와 톨루엔 각각의 시간에 따른 hybrid시스템에서의 처리추이를 관찰하기 위하여 hybrid시스템실험을 수행하였다.

실험의 수행을 위하여 아크릴을 소재로 한 바이오필터를 downflow방식으로 운전하기 위하여 반응기를 제작하였다. 광촉매와 바이오필터로 이루어진 hybrid 시스템에서 황화수소와 톨루엔 각각의 처리효율을 관찰하기 위하여 4개의 sampling port를 각각 설치하여, 각 port에서 폐가스의 처리분석을 하였다. 바이오필터에는 평균지름(Dp)이 3mm인 입상 활성탄(GAC)과 0.6mm인 compost의 각각을 같은 부피로 혼합한 담체를 사용하였다. Hybrid시스템에 대한 공정도를 그림 1과 같이 나타내었다.

2.2 미생물 접종

황화수소에 대한 분해능이 있는 미생물을 바이오필터의 담체에 접종하기 위하여

Thiobacillus sp. IW를 부산대학교에서 분양 받아 배양하였다. 아래의 표2와 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 바이오필터의 담체

Table 1. Theoretical values of operating condition from each stage of a biofilter.

Stage	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H ₂ S	(1-10)	(11-20)	(21-30)	(31-40)	(41-50)	(51-55)	(56-60)	(61-70)
Q (L/min)	0.5	1	2					
C _{g0} (ppmv)	30		60		100	250	500	1000
C _{g0} (S-g/m ³)	0.043		0.086		0.143	0.358	0.715	1.430
τ (min)	1.72	0.86		0.43				
Inlet load (g/m ³ /h)	1.5	3	6	12	20	50	100	200
Injection rate(L/min)	0.015	0.03	0.06	0.12	0.2	0.5	1.0	2.0

Stage	I	II	III	IV	V	VI	VII
Toluene	(1-10)	(11-20)	(21-30)	(31-40)	(41-50)	(51-60)	(61-70)
m (μl/min)	0.29	0.58	0.58	2.32	2.32	4.64	9.28
C _{g0} (ppmv)	139	139	139	278	278	556	1112
C _{g0} (g/m ³)	0.5	0.5	0.5	1	1	2	4
Inlet load (g/m ³ /h)	20.13	40.27	40.27	161	161	322	644

※Air blow rate(Q) for toluene is the same as that for hydrogen sulfide.

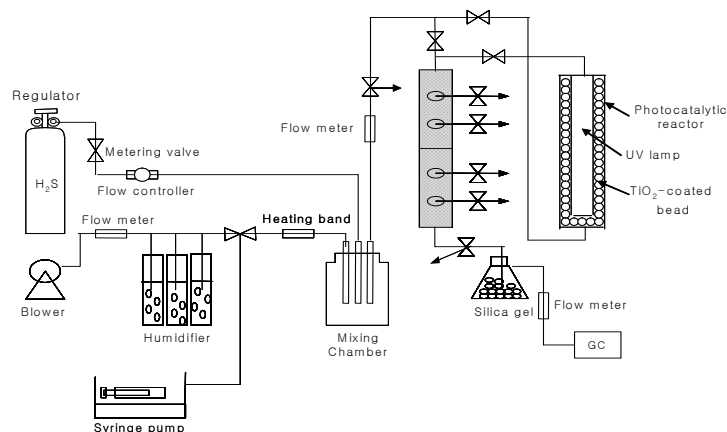


Fig. 1 Schematic diagram of hybrid system.

에 접종하였다. 또한 페놀 및 톨루엔에 대한 분해능력이 있는 *Burkholderia cepacia* G4를 인제대학교에서 분양 받아 배양하였다. Medium을 일정한 비율(salt stock solution (100ml) + CaCl₂·2H₂O(10ml) + MgSO₄·7H₂O(10ml) + 3차 증류수(880ml))로 혼합하여 1L로 만든 후에 유기물원(carbon source)인 페놀을 5mM(22 μL) 첨가하여 medium을 조제한 후에 Clean bench 안에서 petri-dish 안에 있는 미생물을 백금으로 긁어서 조제한 medium에 떨어뜨려서 shaking incubator에 넣은 후에 30°C에서 200rpm의 조건으로 배양하였다. 이 때에 optical density를 spectrometer를 사용하여 600nm의 파장에서 3시간마다 측정하여 흡광도가 0.8 이상일 때에 바이오필터의 담체에 접종하였다.

2.3 VOC 분석방법

Flame photometric detector(FPD)와 silica capillary column(30m×0.32mm, 4μm thickness)을 장착한 가스크로마토그래피(Shimadzu, 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 테드라 백(1L)을 연결시켜서 황화수소용 검지관(Gastec, 4LK-4LT 및 4L-4LL)을 사용하여 각각의 가스내의 황화수소의 농도를 측정하였다. 또한 Flame ionization detector(FID)와 Supelco에서 구입한 SUPELCO WAXTM-10 fused silica capillary column(30mx0.53mmx2.0 μm)을 장착한 가스크로마토그래피(Shimazu, GC-17AAFw Ver.3)를, RIGAS에서 주문하여 구입한 톨루엔(24.8 ppm)을 함유한 표준가스를 사용하여 calibration을 수행하여 각단의 톨루엔 농도를 측정하였다.

Table 2. 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	N ₂ S ₂ O ₃	8g/L
CaCl ₂	0.05g/L	yeast extract	2g/L

2.4. Hybrid시스템의 실험 및 운전

황화수소 및 톨루엔을 함유한 폐가스의 처리를 위하여 hybrid시스템을 35일(2회/1일의 회수로 총 70times 실험)동안 약 30°C의 온도조건 하에서 표1과 같은 운전조건으로 운전하였다.

3. 결과 및 고찰

황화수소의 운전조건은 표 1과 같이 바이오필터만을 활용한 선행된 연구[6]에서 가장 큰 황화수소 inlet load와 농도조건(VII)을 두배로 증가시킨 조건(VIII)을 추가하였고 톨루엔의 운전조건은 선행된 연구[7]와 같은 운전조건(IV-VIII)으로 hybrid시스템을 운전하였다. Feed inlet, 처리가스의 exit 및 각 sampling port에서 측정한 황화수소와 톨루엔의 농도 추이는 각각 그림 2 및 4와 같다.

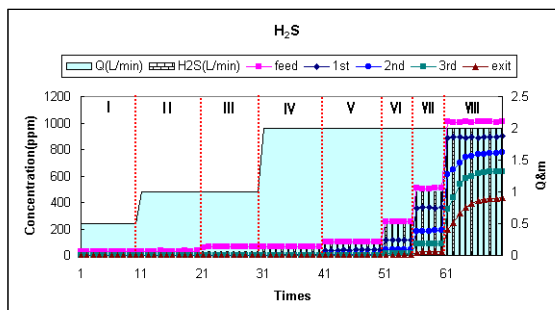


Fig. 2. Various hydrogen sulfide concentrations of hybrid system at each sampling port versus experimental times

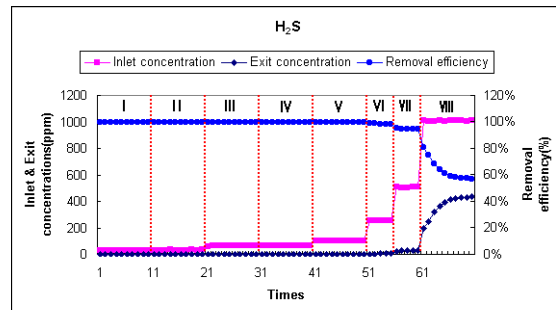


Fig. 3. Removal efficiency, inlet and exit concentrations versus times

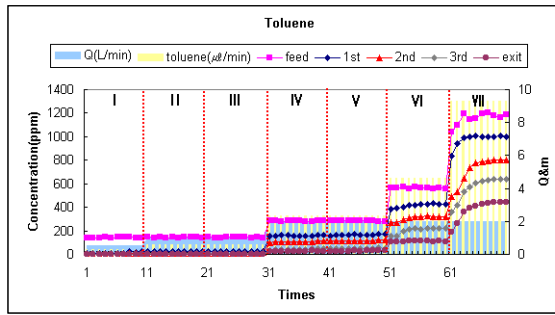


Fig. 4. Various toluene concentrations of hybrid system at each sampling port versus experimental times

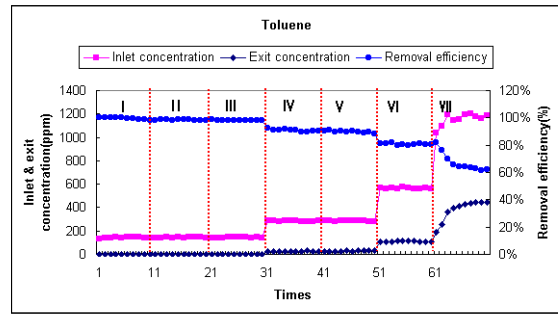


Fig. 5. Removal efficiency, inlet and exit concentrations versus times

Hybrid 시스템의 운전에 있어서 각 단계별로 시간이 지나갈 때에 황화수소 및 톨루엔에 대한 removal efficiency의 거동을 각각 그림 3 및 그림 5가 각각 보여주고 있다.

황화수소를 포함한 폐가스 및 톨루엔을 포함한 폐가스를 각각 처리한 선행된 연구[6, 7]에서는 황화수소와 톨루엔의 inlet load가 각각 $1.5\text{--}100\text{g/m}^3/\text{h}$ 및 $20.13\text{--}644\text{g/m}^3/\text{h}$ 일 때의 removal efficiency는 각각 94% 및 47%를 유지하였다. 한편 바이오필터에서 황화수소 및 톨루엔의 동시처리[8]를 할 때에 황화수소 및 톨루엔의 inlet load가 각각 $200\text{g/m}^3/\text{h}$ 및 $644\text{g/m}^3/\text{h}$ 에서 removal efficiency는 각각 약 50% 및 45%를 유지하였다. Hybrid시스템에서 황화수소와 톨루엔의 동시처리에 있어서 황화수소에 대한 removal efficiency는 그림 3에서처럼 거의 100%를 유지하다가 황화수소의 inlet load가 약 $100\text{g/m}^3/\text{h}$ 를 초과할 때에도 약 97% 수준을 유지하였고 황화수소의 inlet load가 $200\text{g/m}^3/\text{h}$ 에서 removal efficiency가 급격히 감소하여 약 60%의 수준을 유지하였다. 따라서 바이오필터로 처리[8]할 때 보다 우수하였고 또한 톨루엔에 대한 removal efficiency는 그림 5에서처럼 거의 100%를 유지하다가 톨루엔의 inlet load가 약 $161\text{g/m}^3/\text{h}$ 를 초과할 때부터 떨어지기 시작하여 톨루엔의 inlet load가 약 $322\text{g/m}^3/\text{h}$ 까지 약 80% 수준을 유지하였다. 그러나 톨루엔의 inlet load가 $644\text{g/m}^3/\text{h}$ 로 증가할 때에는 약 60%로 감소하였으나 바이오필터로 처리[8]할 때 보다 removal efficiency가 제고되었다.

4. 결론

Hybrid시스템의 운전결과 황화수소의 removal efficiency는 황화수소의 inlet load가 $200\text{g/m}^3/\text{h}$ 에서 removal efficiency가 급격히 감소하여 약 60%의 수준을 유지하였다. 또한 톨루엔에 대한 removal efficiency는 거의 100%를 유지하다가 톨루엔의 inlet load가 $644\text{g/m}^3/\text{h}$ 로 증가할 때에는 약 60%로 감소하였다.

5. 참고문헌

1. Chung, Y.-C. Huang, C., and Tseng, C.-P. (1996) *Journal of Biotechnology*, **52**, 31-38.
2. Oyarzun, P., Arancibia, F., Canales, C., and Aroca, G. E. (2003) *Process Biochemistry*, **00**, 1-6
3. Cho, K.-S., Ryu, H. W., and Lee, N.Y. (2000) *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **90**, 25-31
4. Wani, A. H., Branion, M. R., and Lau, A. K. (1998) *Journal of Hazardous Materials*, **60**, 287-303
5. Cox, H. H. J. and Deshusses, M. A. (2001) *Chemical Engineering Journal*, **3901**, 1-10.
6. 임광희, 박상원, 김지은, 임무현, 홍수현 (2004), 황화수소를 함유한 폐가스에 대한 바이오필터의 처리거동, *화학공학의 이론과 응용*, **10**(2), 1632-1635.
7. 임광희, 박상원, 김지은, 임무현, 홍수현 (2005), 톨루엔을 함유한 폐가스에 대한 바이오필터의 처리거동, *화학공학의 이론과 응용*, **11**(1), In print
8. 임광희 (2005), 황화수소와 톨루엔을 포함한 폐가스의 바이오필터처리, *화학공학의 이론과 응용*, **11**(1), In print