광합성 미생물에 의한 탈황처리에 있어 광원의 최적화 연구

장 광 필, 김 병 우, 장 호 남*
성균관대학교 화학공학과, 한국과학기술원 화학공학과*

An optimization Study of the Light Source in Microbiological Photosynthetic Desulfurization

Kwang Pil Chang, Byung Woo Kim, Ho Nam Chang*
Dept. of Chem. Eng., Sung Kyun Kwan Univ.
*Dept. of Chem. Eng., KAIST

서론

황화수소는 독성과 부식성 때문에 환경배출에 있어 엄격한 통제를 받는다. 국내 환경보전법시행령내 배출허용기준은 5ppm으로 설정되어 있다. 황화수소의 악취에 대한 허용치는 0.005ppm이다. 정유공장이나 천연가스 처리 공장 및 제철소내 코크로가스의 탈황처리 시설에 많이 쓰이는 H_2S 처리시설은 주로 Claus 공정 및 Stretford 공정으로 황화수소를 이산화황과 촉매반응시켜 유리유황을 회수하는데 목적이 있다. 이들 물리화학적 처리 방식들은 처리후 새로운 오염물질들(아황산가스, 산화물, 염소화 유기물질 및 MnO_4등)의 생성 및 처분문제, 시설 투자비 및 운영비의 과다 등 여러가지 문제점 들을 가지고 있다.

이런 물리화학적 방식의 단점에 비해 생물학적 탈황 처리 방식은 상온 상압하의 공정으로 운전비가 적게 들뿐 아니라 부수적인 2차 환경오염물질의 생성이 거의 없는 장점이 있다. 여러 탈황미생물 중 상대적으로 우수한 탈황 능력을 가진 *Chlorobium thiosulfatophilum*을 선택하였다. 이 균주는 광합성 세균으로 이에 소요되는 광에너지 절약을 위해 빛을 효율적으로 조사시켜 주는 것이 중요한 관건이다. 일반 녹색식물이나 조류가 두 개의 광화학 반응센터를 가지는데 비해, *Chlorobium* 은 오직 하나의 센터를 가지며 이를 P840이라 명명하고 있다. 황화수소로부터 최종 H_2 acceptor인 탄소원으로 이동되는 전자전달기구는 다음과 같다.[1] 전자공여체인 H_2S(-270 mV)로부터 전자는 flavocytochrome C553(+99mV) 및 cytochrome C555(+340 mV)를 거쳐 photoactive complex 인 P840(+440mV)으로 흘러간다. CO_2는 전자전달반응, light harvest, excitation 및 reduction TCA cycle을 거쳐 환원된다. 그런데 bacterio-chlorophyll a 가 760nm, 460nm에서 빛에너지를 흡수하여 P840으로 전달하므로 이들 파장에 상응하는 빛을 발산하는 광원이 필요하다.

광합성 탈황 방식은 물리 화학적 방식에 비해서 높은 탈황능력, 용존산소의 제어가 불필요하고, autrotroph특성에 따라 영양원이 최소화되고, 멸균 작업이 필요치 않는 등 큰 장점을 가지고 있다. 그러나 이 광합성 세균이 다른 탈황세균에 비해 단점으로 제기되는 것이 광합성에 소요되는 광에너지를 무시할 수 없는데 있다. 그러므로 광합성 세균에 의한 탈황의 상용화 가능성은 필요한 빛에 소요되는 에너지를 어떻게 기술적으로 cost-down 시킬 수 있는가에 있다. 본 연구

에서는 광원으로서 백열등, 할로겐등, 형광 및 에너지절약등, 적색 LED 그리고 빛의 필터링에 의해 탈황능력을 해석하므로서 가장 효율적인 광에너지를 공급하고자 하였다.

재료 및 방법

균주는 *Chlorobium limicola* forma *thiosulfatophilum* 으로 ATCC 17092이다. Figure 1과 같이 4L 크기의 유가식 회분반응기를 이용해 동일 조건하에서 각 광원에 대하여 cell, sulfur, sulfate, 반응기내 H_2S, 유출되는 H_2S 의 농도를 분석하였다. 필터링 실험을 위해 주파장이 각각 460 (bandwidth: 10nm), 760 (bandwidth: 9.1nm) nm가 되는 미국 Acton Research사의 band filter을 이용하고, convex lens를 이용해 집광효율을 높혔다.

Cell 농도는 단백질을 정량하여 건조중량으로 추정하는 방법을 이용하였다. 단백질 정량은 CBB 방법을 이용하였다. 반응기내 시료를 10ml 취한 후 원심분리시킨 다음 침전물에 1N NaOH 10ml를 넣고 물중탕하였다. 이를 homogenizer을 이용해 분산시킨 후 파장 595nm에서 분석하고 albumin에 의해 수립된 검교정곡선과 비교해 정량했다. 한편 cell과 함께 침전된 sulfur가 NaOH에서 물중탕할 때 alkaline agent로 역할을 하여 CBB 염색상태에 간섭영향을 주어 595nm에서 일정농도에 따른 광흡수 효과를 모두 보정하였다.[2)]

결과 및 고찰

사용 가능한 여러가지 광원들에 대해 monochromator에 의해 파장별 상대강도를 분석한 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 제시하였다. *Chlorobium* 균주의 chlorophyll은 파장 460nm와 760nm에서 최대 흡수효율을 보인다. 그 이외 파장은 carotenoid가 흡수하여 전자전달에 기여한다. 비교적 이에 가까운 파장 영역의 빛을 발산하는 광원을 보면 Fig. 2에 있어 형광과 적색 LED가 해당된다. Fig. 3의 경우 비슷한 유형의 백열등, 에너지 절약등, 할로겐등으로 460nm 및 760nm이외에 전 영역에서 빛을 발생하며, 특히 850nm 이상의 영역에서 대부분 열로 전환되므로 빛에너지의 손실을 초래하는 이유가 된다. 현재 연구중인 청색 LED 실험이 계획되었으나 아직 상용화 초기단계에 있어, 이를 대신하기 위한 빛의 filtering 실험을 하였다.

동일한 광도 1,500 lux를 기준으로 여러가지 광원에 대해 실험한 탈황과정중 백열등의 경우에 관한 결과를 Fig. 4에 제시하였다. Fig.4에서 보면 탈황균주인 C. *thiosulfatophilum*의 시간에 따른 성장과 탈황특성을 보여주고 있다. 광합성 세균의 성장에 따라 성장관련성을 가지는 유리유황원소가 반응기내 생성되어 축적되고 있다. 빛의 강도가 더 크거나 H_2S 공급량이 떨어지면 SO_4^{--}까지 산화시키는 세균의 특성이 있다. 다른 광원에 대한 실험결과 일부를 다음에 해석한다.

일반적으로 반응기 표면 부분부분에 빛이 균일하게 조사된다면 반응기의 성능은 증가될 것이다. 본 실험에 사용된 반응기들의 부피에 대한 표면적의 비를 비교하였다. 같은 부피에 있어 표면적/부피 비가 크면 조도의 효율은 증대될 것이

다. 일반적인 실린더형 발효기의 경우 반응기의 높이:직경의 비율은 거의 같은 값을 가진다. 본 실험에 사용된 2-L, 4-L 실린더형 발효기의 직경대 높이비는 1:1이고, 표면적 대 부피 비(S/V)는 0.303에서 0.235로 감소한다(Table 1). 이미 11.9-L의 plate-type gas-lift 반응기의 실험결과를 비교키 위해 동일부피인 11.9-L 상업적 실린더형 발효기의 기하학비를 위와 같다고 보면, S/V는 0.161보다 감소할 것이다. 즉, 실린더형 전통적 발효기의 경우 반응기의 부피가 크면 클수록 S/V는 감소하게 된다.

광원으로 사용된 백열등, 형광등이 반응기 전체에 대해 균일하게 조사되지 않고 양쪽면에서만 조사되어, 실질적인 조도의 감소 영향은 S/V의 감소비율 보다 크게 나타날 것이다. 11.9-L 실린더형 발효기와 같은 부피인 plate-type 반응기의 경우 S/V가 24% 정도 높다. Plate-type 반응기의 경우 조사되는 빛의 각도가 반응기 벽면에 대해 거의 직각에 가까우므로 실린더형 반응기에 비해 반응기 표면이 받는 평균 빛의 강도가 더 크게 나타난다. 반응기 표면에 바로 부착하는 LED를 사용한 실험의 경우[3], 반응기 양쪽면에서 조사하는 백열등의 경우보다 빛의 강도가 증가될 것이다. 위 비교 결과를 H_2S처리 성능과 함께 요약하면 아래 Table 1과 같다.

Table 1. Surface to volume ratios and performance rates with an incandescent light source in photosynthetic desulfurization reactors used.

Reactor Type	Geometry (cm)	Volume (V;cm^3)	Wall Surface (S; cm^2)	S/V (cm^{-1})	Performance (μmol/min) /(mg-protein/L)
Cylindrical	ID 13.2, H14.6	2,000	605.4	0.303	0.106
	ID 17.0, H17.6	4,000	940.0	0.235	0.136
	ID 24.7, H24.7(1)	11,900	1,916.7	0.161	-
Plate-type	H39.5, L30.0, W10.0	11,900	2,370.0	0.199	0.330(2)

(1) In order to get the S/V ratio for a conventional cylindrical fermentor with the same volume as the plate-type reactor, diameter to height ratio was assumed as 1:1.

(2) At the separate nitrogen flow rate of 0.7 L/min with the same incandescent light bulbs as cylindrical reactor's

References

1) D. J. Cork, R. Garunas, A. Sajjad, *Appl. Environ. Microbiol.* 45: 913-918, 1983.

2) B. W. Kim, E. H. Kim, H. N. Chang, *Biotechnol. Tech.*, 5: 343-348, 1991.

3) B. W. Kim, H. N. Chang, I. K. Kim, and K. S. Lee, *Biotechnol. Bioeng.*, 40: 583-592, 1992

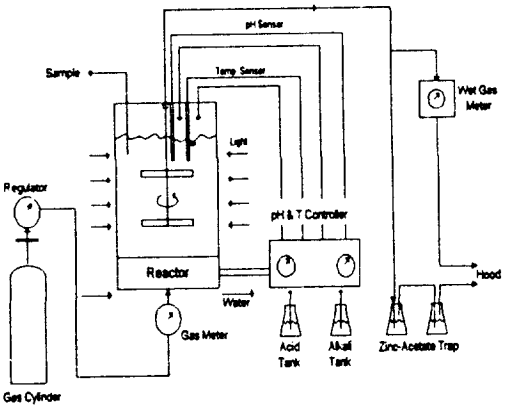

Figure 1. Schematic diagram of fed batch reator.

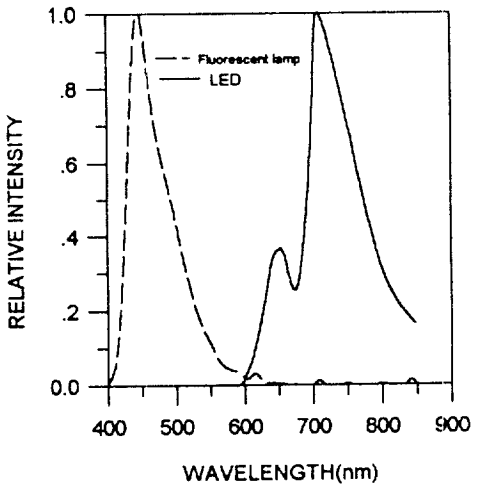

Figure 2. Relative light intensities of fluorescent lamp (17w;based on 444nm)and LED used (10mcd, 1.9v, 5mA;based on 710nm).

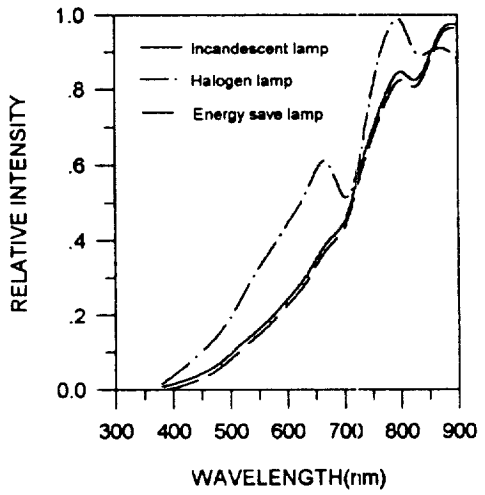

Figure 3. Relative light intensities of incandescent lamp (60w ; based on 891nm), energy save lamp (60w ; based on 891nm) and halogen lamp used (50w ; based on791nm).

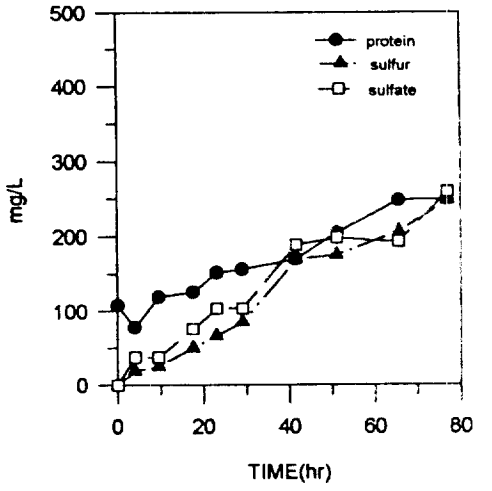

Figure 4. Time course of a biological desulfurization