

## Hybrid시스템을 활용한 황화수소를 함유한 폐가스의 처리

임광희\*, 박상원<sup>1</sup>

대구대학교 화학공학과, <sup>1</sup>식품공학과

(khlm@daegu.ac.kr\*)

### Treatment of hydrogen sulfide contained in waste-air with hybrid system

Kwang-Hee Lim\*, Sang-Won Park<sup>1</sup>

Department of Chemical Engineering and <sup>1</sup>Food Engineering, Daegu University

(khlm@daegu.ac.kr\*)

#### 1. 서론

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 탈취 연구는 Chung et al.[2, 6, 7, 8], Oyarzun et al.[3], Cho et al.[4] 및 Wani et al.[5]과 같은 연구자들에 의하여 수행되었다. 바이오필터에서 황화수소의 산화로 인하여 축적된 sulfate는 바이오필터의 성능을 자주 악화시킨다고 보고되고 있다.[9, 10] 따라서 이번 연구에서는 우선적으로 광촉매반응공정을 통하여 바이오필터로 인입하는 황화수소의 inlet load를 경감시키기 위하여, 바이오필터와 광촉매반응기가 조합한 hybrid 시스템을 사용하여 바이오필터의 각단에서 폐가스에 포함된 황화수소의 제거거동을 관찰하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 바이오필터 시스템의 구성

여러가지 단계에서 황화수소의 inlet load량과 농도를 변화시켜서 황화수소의 시간에 따른 hybrid시스템에서의 처리추이를 관찰하기 위하여 실험을 수행하였다.

실험의 수행을 위하여 아크릴을 소재로 한 바이오필터를 downflow방식으로 운전하기 위하여 반응기를 제작하였다. 당 실험은 광촉매와 바이오필터로 이루어진 hybrid 시스템에서 4개의 sampling port를 각각 설치하여, 각 port의 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. Hybrid시스템에 대한 공정도를 그림 1과 같이 나타내었다.

Table 1. Theoretical values of operating condition from each stage of hybrid system

Stage(times) Theoretical Value	I (1-10)	II (11-20)	III (21-30)	IV (31-40)	V (41-50)	VI (51-55)	VII (56-60)	VIII (61-70)
Q (L/min)	0.5	1		2				
$C_{go}$ (ppmv)	30		60		100	250	500	1000
$C_{go}$ (S-g/m <sup>3</sup> )	0.043		0.086		0.143	0.358	0.715	1.430
$\tau$ (min)	1.72	0.86		0.43				
Inlet load (g/m <sup>3</sup> /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

※Q: air flow rate  
 $C_{go}$ : feed concentration  
 $\tau$ : retention time

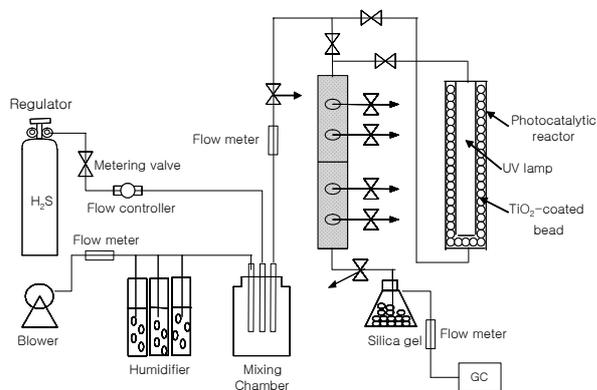


Fig. 1. Schematic diagram of hybrid system

## 2.2 미생물 접종

황화수소에 대한 분해능이 있는 미생물을 바이오필터의 담체에 접종하기 위하여 *Thiobacillus sp. IW*를 부산대학교에서 분양 받아 배양하였다. 아래의 표2와 같은 조성의 medium을 조제한 후에 Clean bench 안에서 petri-dish 안에 있는 미생물을 백금이로 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 담체에 접종하였다.

## 2.3 VOC 분석방법

Flame photometric detector(FPD)와 silica capillary column(30mx0.32mm, 4 $\mu$ m

thickness)을 장착한 가스크로마토그래피(Shimazu, GC-2010AF)를 RiGas에서 주문하여 구입한 황화수소(1ppmv)의 표준가스로 calibration을 수행하였고 injection port, 오픈 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 2. Compositions of medium

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

#### 2.4. Hybrid시스템의 실험 및 운전

황화수소를 함유한 폐가스의 처리를 위하여 hybrid시스템을 17일(2회/1일의 회수로 총 34times 실험)동안 약 30°C의 온도조건 하에서 표1과 같은 운전조건으로 운전하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

황화수소만을 함유한 폐가스의 처리를 위하여 바이오필터만을 활용한 선행된 연구[11]에서 황화수소 부하가 적은 초기 운전조건(I-III)은 제외하고 가장 큰 황화수소 inlet load와 농도조건(VII)을 두배로 증가시킨 조건(VIII)을 추가하여서 표 1과 같은 운전조건(IV-VIII) 아래에서 hybrid시스템을 운전하였다. Feed inlet, 처리가스의 exit 및 각 sampling port에서 측정된 황화수소의 농도 추이는 그림 2와 같다.

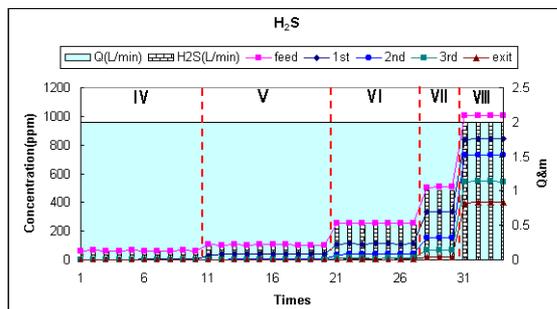


Fig. 2. Various hydrogen sulfide concentrations of hybrid system at each sampling port versus experimental times

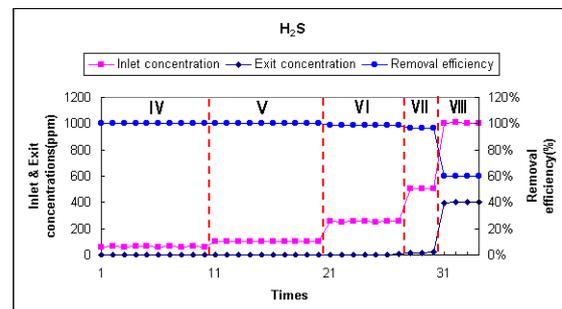


Fig. 3. Removal efficiency, inlet and exit concentrations versus times

Hybrid 시스템의 운전에 있어서 각 단계별로 시간이 지나갈 때에 황화수소에 대한 removal efficiency 와 elimination capacity 및 inlet load의 거동을 그림 3 및 그림 4

가 각각 보여주고 있다.

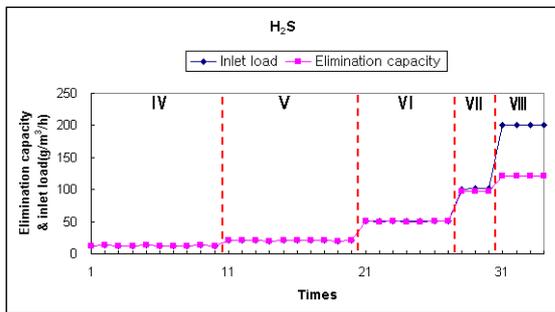


Fig. 4. Elimination capacity( $\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$ ) and inlet load versus times

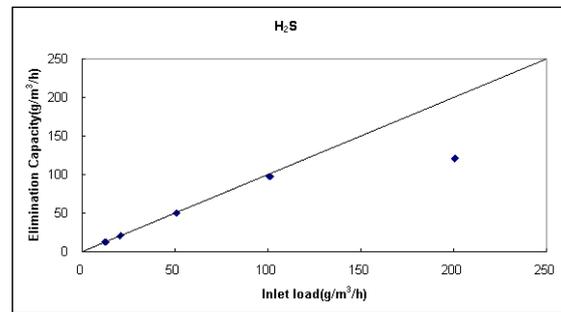


Fig. 5. Elimination capacity( $\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$ ) versus inlet load at the exit of hybrid system

Removal efficiency는 그림 3에서처럼 운전조건 VII단계까지는 거의 100%를 유지하다가 그림 4에서와 같이 inlet load가 약  $100\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$ 를 초과할 때부터 elimination capacity와 함께 떨어지기 시작하여 VIII단계에서 약 60% 수준을 유지하고 있음을 알 수가 있고 그림 5에서와 같이 최대 elimination capacity 값은 약  $130\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$ 이었다.

#### 4. 결론

동부피의 활성탄과 compost를 미생물담체로 하여 *Thiobacillus sp.* IW를 고정화하여 여러 가지의 운전조건 하에서 HYBRID시스템을 운전하였다. Hybrid시스템의 운전결과 황화수소의 inlet load가 약  $100\text{S-g}/\text{m}^3/\text{h}$ 를 초과할 때부터 removal efficiency는 100%에서부터 떨어지기 시작하여 약 60%를 유지하였고 최대 elimination capacity는 약  $130\text{S-g}/\text{m}^3/\text{h}$ 이었다.

#### 5. 감사의 글

본 연구는 2004년도 농림기술개발사업(203122-3)에 의하여 지원되었으며 이에 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
9. Yang, Y. and Allen, E. R. (1994) *J. Air WASTE Manage. Assoc.*, **44**, 863-868.
10. Yang, Y. and Allen, E. R. (1994) *J. Air WASTE Manage. Assoc.*, **44**, 1315-1321.
11. 임광희, 박상원, 김지은, 임무현, 홍수현 (2004), 황화수소를 함유한 폐가스에 대한 바이오필터의 처리거동, *화학공학의 이론과 응용*, **10**(2), 1632-1635.