

Thiobacillus ferrooxidans 생물막과 화학적 방법에 의한 황화수소 처리 공정 개발

전승호^{1,2}, 장영선³, 차진명³, 김태원³, 이광연⁴, 오민하², 박돈희²

한국화학시험연구원¹, 전남대학교 화학공학부²,
(주)환경과 생명 제2연구소³, 동아인재대학 환경공학과⁴
전화 (062) 369-7896, FAX (062) 369-7897

Abstract

A novel process for H₂S gas treatment has been introduced, based on the combined action of a chemical absorption step and a biological step involving the biocatalytic activity of the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. The aim of this study is the development of a process for H₂S elimination from gas streams based on that chemical/biological method. The immobilized biomass reactor/chemical adsorption system is suitable for application of the removal of H₂S. A double stage reactor was used for the experimental work. The removal efficiencies of over 99% were observed in the range of inlet H₂S concentration from 200 to 1,000ppm. The novel process showed the stable elimination efficiencies of over 95% under the retention time range from 20 to 40sec at the 1,000ppm of H₂S inlet concentration.

서론

황화수소는 정유 및 석유화학공장의 수침탈황공정에서 다량으로 발생한다. 황화수소는 인체에 해로운 뿐만 아니라 연소시에 공해물질인 SO₂가 발생한다.¹⁾ 황화수소를 제거하기 위한 공정은 물리·화학적 방법을 이용한 것으로서 claus process, strectfold process, iron chlelate process 등이 대표적이다. 그러나 이러한 공정은 촉매의 비활성화, 2차 공해물질 발생, 고압고온의 운전조건으로 인한 고에너지소비의 문제점들을 안고 있다.²⁾

그 중 철킬레이트형의 액상촉매는 황화수소와의 화학적반응에 의해 고체황으로 제거하는 효과적인 방법이긴 하나, Fe(III)이 Fe(II)로 환원되어 황화수소의 제거효율을 떨어뜨리게 된다. 전자수여체로 공기를 사용하여 다시 산화시킬 경우 촉매의 재생이 느려 고농도의 황화수소 유입시 좋은 제거효율을 유지하기 어려운 단점이

있다. 따라서, 환원된 Fe(II)를 철산화세균인 *Thiobacillus ferrooxidans*에 의해 Fe(III)으로 산화시키는 방법이 고안되었다.^{2,3)}

그러나, *Thiobacillus ferrooxidans*의 성장배지로 사용되는 Silverman의 9K배지⁴⁾는 산화후 jarosite가 생성되어 철의 손실이 생길뿐만 산소, 이산화탄소등의 물질전달을 방해하여 미생물의 성장에 악영향을 미친다.³⁾ 따라서 본 연구과제에서는 jarosite의 생성을 최소화하는 배지를 만들고, 섬유상 담체에 *Thiobacillus ferrooxidans*의 생물막을 만들어 철산화속도를 증진시킴으로써 고농도의 황화수소 유입시에도 일정한 제거효율을 유지할 수 있음을 알아보았다.

재료 및 방법

균주는 철산화 균주인 *Thiobacillus ferrooxidans* (ATCC 19859)이다. 균주의 성장배지는 Silverman의 9K 배지에 EDTA나 Citric acid를 1~5g/L 첨가하여 m9K배지를 만들었다. 9K배지의 조성은 K_2HPO_4 0.5g/L, $MgSO_4$ 0.5g/L, KCl 0.1g/L, $Ca(NO_3)_2$ 0.01g/L, $(NH_4)_2SO_4$ 3.0g/L, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 45g/L이다. 배지의 pH는 4N H_2SO_4 를 사용하여 pH를 1.8~2.2로 조절하였고, 온도는 30°C로 유지하였다. 접종균은 계대배양에 의해 균주의 밀도를 높이는 방법으로 행하였다.

실험반응기는 Fig.1과 같으며 황화수소와 Fe(III)이 반응하는 기포탑 반응기(직경: 3.2cm, 높이: 40cm)와 반응후 환원된 Fe(II)를 산화시키는 산화반응조(직경: 12cm, 높이 30cm)로 구성하였다. 산화반응조 안에는 섬유상의 담체 480cm/L 배지를 충전하고, 2L의 m9K배지를 채운 후, 계대배양한 200 mL의 균을 접종하였다. 균주의 성장을 위해 30°C로 유지하고, 1 vvm의 공기를 Air pump에 의해서 반응조 하단으로부터 주입하였다. 담체에 부착되는 균주의 밀도를 높이기 위해 배지의 철산화가 완료되면, 다시 새로운 배지로 교체하였다. 이를 5회 반복하였다.

기포탑 반응기에서 반응한 황화수소는 고체황으로 바뀌어 배지와 함께 순환되면서 산화반응조의 섬유상 담체에 부착되어 철산화능력을 떨어뜨리므로 기포탑 반응기와 산화반응조 사이에 황필터를 설치하였다.

황화수소의 유입농도는 MFC와 flow meter에 의해 조절하고 기포탑 반응기에서 황화수소의 입출구 농도는 검지관법과 toxic gas monitor PGM-35(RAE SYSTEM, U.S.A)에 의하여 측정하였다.

결과 및 고찰

섬유상 담체에 균주의 생물막이 형성되면 기포탑 반응기에 황화수소가 반응하는

체류시간을 40초로 설정하고, 인입농도를 각각 200ppm, 400ppm, 1000ppm으로 유입시켰다. 황화수소와 반응한 후 환원된 Fe(II)는 다시 산화반응조로 보내어 산화반응조내에서 4시간을 체류하도록 하여 충분한 산화시간을 갖도록 하였다. 그 결과 각각의 농도에 대해 99%이상의 높은제거율을 20일간 계속해서 유지하였다. 따라서 황화수소와 반응한 후 환원된 Fe(II)는 *T. ferrooxidans*에 의해 효과적으로 산화되고 있음을 예상할 수 있다. 배지의 pH는 처음 2.2에서 20일후에는 1.56까지 변화하였다. 이는 황화수소의 수소이온때문인 것으로 사료되며, 적절한 pH를 유지하기 위해서 침전을 유발하지 않는 물질이 필요할 것이다.

반응시간에 대한 영향은 1000ppm의 황화수소가 유입시에 기포탑 반응기에서의 체류시간을 20, 25, 30, 35, 40초로 변화시켜 관찰하였다. 그에 대한 결과는 Fig. 2에 나타난 바와 같으며 95%의 제거효율을 얻기 위해서는 반응기의 크기가 절반으로 줄어들 수 있음을 확인하였다.

균주의 높은 밀도를 얻기 위해서 행하는 배지의 교체는 pilot나 실공정에서는 약품비의 증가를 초래하므로 이를 대체할 수 있는 방법이 고안되어야 할 것으로 생각된다.

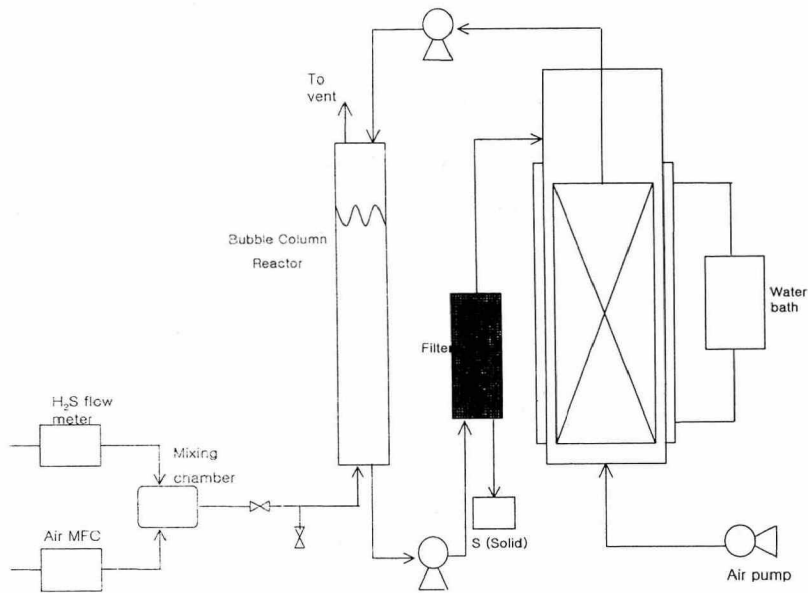


Fig.1 Schematic diagram of removal process.

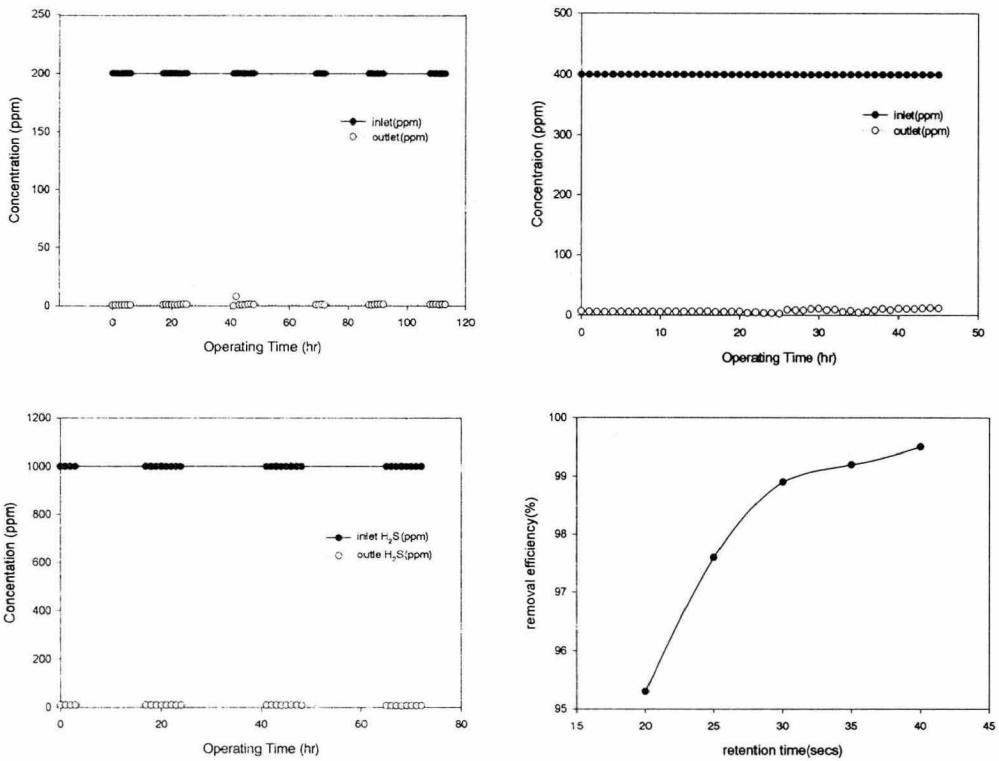


Fig. 2. Inlet/outlet H₂S concentrations and removal efficiency vs. time.

참고문헌

1. Jensen, A.B., Webb, C., Enzyme & Microbial Technol. 1995, 17, 2
2. Nippon Kokan Technical Report Overseas 1987, 50, 85
3. Satoh, H., Yoshizawa, J Kametanl, S., Hydrocarbon Processing, May, 1988, 76-D
4. Silverman, M.P. and D. G. Lungren., Studies on the Chemoautotrophic Iron Bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*, I. An Improved Medium and a Harvesting for Securing High Cell Yields (1959), J. Bacterial., 77, 643-647
5. Armentia, H. Webb, C. Appl Microbiol, Biotechnol. 1992, 36, 697