

3상 생물막유동층반응기를 이용한 황화수소와 암모니아 악취의 동시처리

Development of Effective Hydrogen Sulfide and
Ammonia Removing Equipment Using
a Three Phase Fluidized Bed Bioreactor

1999. 6. .

인제대 화학공학과

김 동 욱

- 목 차 -

1. 연구내용	4
가. 연구결과 요약문(국문)	4
나. 서론	6
다. 연구방법 및 이론	8
라. 결과 및 고찰	11
마. 결론	13
바. 인용문헌	13

요 약 문

연구과제명	3상 생물막유동층반응기를 이용한 황화수소와 암모니아 약취의 동시처리
	<p>축산농가, 하수처리장 및 쓰레기매립장 등에서는 심한 약취가 발생하는데, 이로 인한 주변의 민원으로 산업발전에 반드시 필요한 공장의 건설이 지연되고, 도시의 기반시설이 되는 하수종말처리장 및 쓰레기매립장의 건설이 전국적으로 크게 늦어지고 있다. 위의 장소에서 발생하는 약취는 크게 황화합물과 질소화합물로 구분할 수 있고, 그중 황화수소와 암모니아가 가장 많은 양을 차지한다.</p> <p>본 연구에서는 황화수소와 암모니아를 미생물의 고정화를 이용한 3상 생물막유동층반응기를 이용하여 효과적으로 처리하는 장치를 개발하고자 한다. 생물학적 방법을 사용한 가스처리가 경제성을 갖기 위해서는 적절한 균의 선택이 무엇보다 중요한데, 본 연구자의 예비 실험결과, <i>Thiobacillus</i> sp.IW가 가장 적절한 것으로 판정하였다. 따라서 본 연구에서는 황화수소를 산화하는 미생물인 <i>Thiobacillus</i> sp.IW를 사용하여 황산을 생성하고, 이것을 암모니아와 반응, 염으로 침전케 함으로서, 황화수소와 암모니아의 동시처리를 시도하고자 한다.</p> <p>주입 황화수소와 암모니아의 농도를 각각 30-500ppm 변화하여 상단부 출구에서의 기체중 황화수소와 암모니아의 농도를 측정, 처리효율을 구하고, 최적조건에서 장치를 장기가동하여 장치의 안정성을 조사한다. 얻어진 결과를 종합하여 가장 경제적으로 황화수소와 암모니아를 처리하는 운전조건을 구하며, 총실험장치 제작비와 운전비를 계산하여 상업화 가능성을 검토한다.</p>
중심어	황화수소, 암모니아, <i>Thiobacillus</i> , 생물막유동층반응기, 약취 제거 효율

(1) 서론

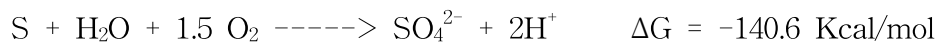
축산농가, 하수처리장, 쓰레기매립장 및 석유화학공장 등에서는 심한 악취가 발생하는데, 이로 인한 주변의 민원으로 산업발전에 반드시 필요한 공장의 건설이 늦어지고, 도시의 기반시설이 되는 하수종말처리장 및 쓰레기매립장의 건설이 전국적으로 크게 지연되어지고 있다. 악취의 성분은 수백 가지에 이르나, 크게 무기화합물과 유기화합물로 양분할 수 있다. 악취의 주요성분과 각 악취에 대한 인체의 반응이 Table 1과 2에 나타나 있다(1).

특히 본연구에서 목표로 하는 축산농가, 하수처리장, 쓰레기매립장에서 발생하는 악취는 크게 황화합물과 질소화합물로 구분할 수 있다. 황화합물은 주로 황화수소, 메틸메르캅탄, 황화메틸 및 이황화메틸 등으로 구성되어 있으며 황화수소가 가장 많은 양을 차지하고 있다. 질소화합물로는 암모니아, 메틸아민, 디메틸아민 및 트리메틸아민 등으로 구성되어 있으며 그 중 보편적으로 암모니아의 구성비가 가장 높다. 따라서 본연구에서는 황화수소와 암모니아를 함유하는 복합악취를 효과적으로 제거하는 장치를 개발하고자 한다.

대기중에 존재하는 오염물질의 처리법은 크게 물리적, 화학적, 생물학적 처리로 나눌 수 있다. 물리적 처리는 흡수액을 사용하여 기상의 악취성분을 액상에 흡수하는 방법과 활성탄 등의 담체에 기상의 오염물질을 흡착하는 방법으로 나눌 수 있다(2). 화학적방법에는 악취성분을 고온에서의 연소하는 방법, 산화제를 사용하여 유기물을 산화하는 방법 및 촉매를 이용하여 화학적으로 제거하는 방법 등이 있다. 위의 물리적, 화학적 방법은 장치가 간단하다는 장점은 있으나, 장치운전비가 많이 소요되고, 오염물의 처리결과 이차오염을 유발하는 큰 단점이 있다.

이에 반해 생물학적 처리는 미생물을 사용하여 오염물질을 분해하는 방법으로 이차오염을 야기하지 않고, 운전경비가 물리적, 화학적 방법에 비해 최소 30% 정도 저렴하여서 최근에 가장 각광을 받고 있는 기술로서 미국, 일본 등 선진각국에서는 악취처리 문제에 있어서 다른 어떤 process보다도 미생물을 이용한 처리를 선호하는 실정이며, 다양한 미생물 처리방법을 연구 중에 있다(3, 4). 이러한 생물학적 처리방법은 특정 악취성분을 분해하는 미생물을 실험실에서 단독배양하여 처리하는 방법(5)과 활성슬러지 등의 미생물집락을 악취발생 현장에서 채취하여 사용하는 방법(6)으로 크게 나눌 수 있다. 본 연구에서는 이중 황성분을 효과적으로 제거하는 미생물을 배양, 황화수소를 처리하고자 한다.

황화수소를 제거하는 미생물은 크게 호기성미생물과 혐기성미생물로 나눌 수 있다(22). 호기성 미생물은 황화수소를 산화하여 $H_2S \rightarrow S \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ 로 전환하면서 필요한 에너지를 획득한다. 그 구체적인 반응식과 Gibbs 에너지변화가 아래에 나타나 있다(7).



황화수소를 산화하는 호기성미생물로는 *Thiobacillus*, *Pseudomonas*, *Beggiatoa*, *Thiotrix*, *Thiosphaera*, *Thiomicrospira*, *Thermothrix*, *Sulfobolus* 등이 알려져 있으며 이들 중에서 *Thiobacillus*는 다양한 황화합물을 기질로 사용하고 넓은 pH, 온도 범위에서 성장하는 bacteria로 *T. thioparus*, *T. thiooxidans*, *T. ferrooxidans*, *T. denitrificans*, *T. sp* 등이 황화수소의 생물학적 처리에 사용되어지고 있다(8). Huang 등(9)은 *Thiobacillus sp.*가 고정화된 biofilter를 사용하여 60 ppm, 90 l/h로 유입되는 황화수소를 95% 처리하였으며, 유입유량이 180 l/h로 증가하였을 때 처리율이 78%로 낮아 졌으며 이는 물질전달의 감소에 기인한다고 설명하였다.

황화수소의 혐기성 처리에는 *Chlorobium*, *Chromatium*(10, 20)과 같은 광합성미생물을 이용하여 빛의 강도에 따라 황화수소를 S, SO_4^{2-} 로 전환하는데 균의 성장속도가 호기성미생물에 비해 아주 낮고 높은 강도의 광에너지가 요구되며, 고농도의 CO_2 가 필요함으로 인하여 대규모 황화수소의 처리에는 문제가 있는 방법이다.

미생물을 이용한 악취처리가 실용화되기 위해서는 무엇보다 신속한 악취처리를 위한 빠른 균성장이 요구된다. Tabita 등(11)은 *T. ferrooxidans*를 사용하여 균성장을 측정 한 결과 정상상태에 도달하는 시간은 배양후 40시간이 소요되었으며, 평균이분시간(cell doubling time)이 4.5시간이라고 보고하였다. 조 등(8)은 토양에서 분리한 *Thiobacillus sp.*를 사용하여 peat biofilter system을 이용, 황화수소와 메탄티올을 처리하였는데 처리시간이 2시간 이상 소요되었다. 김 등(12)은 활성탄과 bioceramics에서 *Thiobacillus sp.IW*의 고정화특성을 조사하였는데, *Thiobacillus sp.IW*는 배양후 24시간에 정상상태에 도달하였으며, 평균이분시간이 38분이라고 보고하였다.

본 연구에서는 *Thiobacillus sp.IW*를 이용하여 황화수소의 산화결과 생성된 SO_4^{2-} 를 암모니아와 반응시켜 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 를 생성, 반응기바닥에 침전케하여 두 종류의 악취를 동시에 처리하고자 한다. 이와 같은 처리는 황화수소와 암모니아 각각을 산화하는 미생물을 별도로 배양하여 처리하는 방법보다 산의 생성을 크게 줄이므로 2차오염을 예방하고, 장치를 간단히 하므로 아주 효과적인 악취제어법이라 할 수 있다.

일반적인 생물학적 악취처리방법에는 토양처리, bioscrubber, 살수여상(trickling filter) 및 유동층생물반응기 등이 활용되어지고 있다. 이중 유동층생물반응기는 장치의 설계를 수직으로 하여 설치면적이 적게 요구되고 생물막을 형성함으로서 유기물의 부하변동에 강하며 생

물막이 형성된 담체가 유동함으로서 고정층반응기에 비해 쉽게 유기물이 전달될 수 있고 크기가 작은 담체를 선택할 시 높은 미생물의 농도를 유지할 수 있는 등의 장점으로 인하여 생물막을 이용한 일반공정중 가장 많은 장점을 가지고 있는 생물반응기로 평가되고 있으며 폐놀함유폐수, 쓰레기매립장의 침출수 등의 처리에 적용되어지고 있다(13). 그러나 유동층생물반응기는 반응기내 미생물의 농도가 증가함에 따라 용액내 용존산소의 농도를 호기성 상태로 유지하기가 어려운 단점이 있다.

3상 생물막유동층반응기는 일반 생물막 유동층반응기의 장점 외에도 공기가 반응기에 직접 포기되어 용액내 미생물의 산소결핍을 초래하지 않고 기포가 상승하면서 담체에 부착된 생물막과 충돌하여 생물막의 두께를 얇게 유지하는 특징이 있다(14). 따라서 3상 생물막유동층반응기를 악취처리에 이용시 미생물의 고정화를 통하여 안정적인 균의 생장을 유지함과 동시에 악취성분과 공기를 다량 반응기에 주입함으로서 산소의 공급을 증가시키고 악취가스와 미생물의 접촉을 원활하게 하여, 미생물의 생육을 촉진하므로, 많은 양의 악취가스를 조속히 처리할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 하수처리장 등에서 발생하는 대표적인 악취인 황화수소와 암모니아를 황산화미생물인 *Thiobacillus* sp. IW를 담체에 고정화한 3상 생물막유동층반응기를 이용하여 효과적으로 처리하고자 한다. 이를 위해 반응기의 온도, pH, 액상의 높이, 담체의 총량을 변화하면서 황화수소의 처리효율을 측정하여 반응기의 최적조건을 얻는다. 그리고 최적조건에서 황화수소와 암모니아의 inlet loading rate, 암모니아/황화수소의 비 및 처리기간의 변화에 따른 악취처리효율을 측정하고자 한다.

(2) 연구방법 및 이론

A. 균주의 배양 및 고정화

생물학적 방법을 사용한 악취처리가 경제성을 갖기 위해서는 적절한 균의 선택이 무엇보다 중요한데, 이를 위해 빠른 성장, 상온에서의 성장 및 중성 pH에서의 생육조건 등을 염두에 두고 여러 균주에 대해 실험을 한 결과 황화수소에서는 *Thiobacillus* sp.IW(15)가 가장 효과적인 것으로 나타났다. *Thiobacillus* sp.IW는 전남 화순의 폐탄광수에서 분리된 것으로 조선대 이인화교수로부터 분양받았다.

Thiobacillus sp.IW의 생장을 위한 배지는 빠른 균체번식을 위해 기상의 H₂S 대신 액상의 S₂O₃²⁻(Na₂S₂O₃)를 에너지원으로 사용하였으며, carbon과 비타민 source로는 yeast extract를 사용하였고, 그 외 Co, Mo등의 미량금속들이 포함된 배지를 사용하였다. 황산화

균은 분해 결과 H^+ 생성하므로 배지의 pH를 낮추어주는 경향이 있으므로 배지에 KH_2PO_4 등을 사용하여 pH의 변화에 대한 완충역할을 강화하였다. 사용된 배지의 조성이 Table 3에 나타나 있다.

배양된 액상의 균들을 직접 생물막유동층반응기내부에 채우는 것 보다 균체를 적절한 담체에 고정화하여 배지와 함께 주입하면 균체의 유출을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 장기간 동안의 안정적인 약취처리가 가능해 진다. 활성탄, bioceramics, biosand의 3종류 담체를 사용하여 *Thiobacillus* sp.IW에 대한 고정화를 실시한 결과, 고정화된 균체수, 표면적 및 약취처리효율(Fig. 4 참조)에서 biosand를 가장 적절한 담체로 판정하였으며(16), biosand의 물리적 특성이 Table 4에 나타나 있다.

본 연구에서는 활성화된 균 각 1 ml를 biosand 7.5 g이 함유된 100 ml의 액상배지에서 pH7.0, 30°C의 조건, 150 rpm의 속도로 24시간 동안 진탕배양함으로서 *Thiobacillus* sp.IW를 담체에 고정화하였다. 고정화된 균의 사진이 Fig. 1에 나타나 있다. 고정화된 균과 용액은 생물막유동층반응기에 주입되며, 1주일동안 저농도의 황화수소와 암모니아를 주입하여 반응기내 미생물의 활동을 정상상태가 될 수 있도록 유지한 후 실험을 실시하였다.

B. 실험장치

본 연구에서 황화수소와 암모니아를 효과적으로 제거하기 위해 Fig 2와 같은 2단의 3상 생물막유동층반응기를 사용하였다. 3상 생물막유동층반응기는 각각의 가스탱크로부터 주입되는 황화수소와 암모니아의 농도와 유량을 조절하기 위해 양 가스가 흐르는 tube의 끝과 공기가 흐르는 tube의 끝에 유량계를 설치하며, 이들은 각각의 mixing chamber에서 혼합되어진 후, 3상 유동층의 하단부로 주입되었다. 첫단으로 유입된 황화수소는 미생물로 고정화된 담체를 유동화 시키면서 액상에 녹으며, *Thiobacillus* sp.IW에 의해 산화되어 SO_4^{2-} 가 생성되었다. 첫단내 액상용액은 펌프에 의해 두번째단으로 이송되며, 하단부에서 유입된 NH_3 와 반응하여 $(NH_4)_2SO_4$ 가 반응기의 하단부에 침전되므로써 황화수소와 암모니아가 동시제거 되었다.

미생물 성장을 위한 액상배지는 첫단→두번째단→폭기조→첫단 순으로 순환되며, 폭기조(직경=14 cm, 높이=15 cm)에 유입된 액상용액은 aerator에 의해 산소가 충분히 보충된 후, 반응기로 재순환된다. 반응기내부의 pH는 유출배지의 pH를 측정하여, 순환배지에 NaOH, HCl 용액을 주입하여 조절하고, 반응기의 온도를 일정하게 유지하기 위해 유동층반응기와 mixing chamber의 주위에 water jacket을 설치하여 일정온도의 물을 순환시킨다.

반응기의 column은 직경 5 cm, 높이 150 cm로 하며 상부, 중부, 하부의 3단으로 연결설

치하여 출구에서 배출되는 황화수소와 암모니아의 농도에 따라 그 길이를 조절할 수 있게 한다. 본 연구에서 사용하는 *Thiobacillus* sp.IW는 생육 pH 범위가 6-8인 중성균이어서 유동층반응기의 재질은 특별히 산에 잘 견디는 물질로 할 필요가 없으므로 경제적이고 반응기내부를 잘 관찰할 수 있는 아크릴을 사용한다.

C. 분석방법

황화수소의 분석은 pulse discharge detector(PDD, Valco Instruments, USA)와 GS-Q column이 장착된 gas chromatograph(도남)를 사용하였다. Oven의 온도는 40℃에서 110℃까지 12분에 걸쳐 증가시켰고, injector의 온도는 110℃, detector의 온도는 160℃를 유지하였다. Carrier 기체로 99.999%의 He을 8 ml/min의 유속으로 사용하였다. 황화수소농도의 정량을 위해 한국표준연구소에서 제작된 표준 황화수소를 사용하여 알려진 농도와 황화수소 peak면적과의 검량선그래프를 작성하였다.

암모니아의 농도는 대기오염 공정시험법인 인도-페놀법(17)을 사용하였다. 이 방법은 기체상의 암모니아를 0.5%의 붕산용액에 녹인 후, 페놀-니트로프루시드 나트륨용액과 차아염소산 나트륨을 첨가하여 생성되는 인도페놀의 흡광도를 640 nm에서 측정하여 분석하는 방법이다.

본 연구에서 사용된 처리효율, inlet loading rate, 처리속도는 다음과 같이 정의되었다.

$$\text{처리효율(removal efficiency, } \eta) = (C_{in} - C_{out})/C_{in} \times 100 [\%]$$

$$\text{inlet loading rate} = C_{in} Q/V [\text{g/l h}]$$

$$\text{제거속도(removal rate)} = C_{in} \eta Q/100V [\text{g/l h}]$$

C_{in} : 주입농도 [ppm]

C_{out} : 배출농도 [ppm]

Q: 기체유량 [l/h]

V: 반응기내 액상용액의 부피 [l]

본 연구에서 사용한 황화수소의 주입농도는 126-450 ppm, 암모니아의 주입농도는 64-119 ppm 이었으며, 기체유량은 120 l/h, 반응기내 액상용액의 부피는 2.5 l이었다.

반응기용액중 균주의 농도는 반응기내 용액을 3ml 채취하여 0.9% NaCl로 10^6 - 10^8 배로 희석한 후 50℃의 agar 포함배지를 제조, 용액을 위에서 덮어버리는 pour plate법(18)을 사용하여 측정하였다.

황화수소의 산화결과 생성되는 SO_4^{2-} 의 농도는 Kelly의 방법(19)을 사용하였다. SO_4^{2-} 의 농도는 반응기내 용액 2 ml를 채취하여 5% $\text{BaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2 ml와 혼합한 후, 생성된 침전물을 460nm에서 흡광도를 측정하여 얻어졌다.

(3) 결과 및 고찰

A. 반응기의 최적조건선정

Fig. 3은 플라스크배양시 pH 7.0, 30°C에서 *Thiobacillus* sp.IW의 균 성장곡선을 나타낸다. 대수성장기는 배양시작 후 9-21시간이며 이후 정체기를 보여주었고, 황산화결과 생성된 SO_4^{2-} 의 농도는 대수성장기의 끝부분에서 주로 증가하였으며, 이후 균의 성장이 저해됨에 따라 SO_4^{2-} 의 농도가 감소함을 볼 수 있다. *Thiobacillus* sp. IW는 대수성장기에서 1.1 h^{-1} 의 비성장속도와 38 min의 평균이분시간을 보여주는 등 다른 황산화균에 비해 대단히 빠른 성장속도를 나타내었다.

Fig. 4는 담체가 없는 2상유동층반응기(2PFBB)와 biosand, bioceramic 및 활성탄을 담체로 사용한 3상 유동층반응기에서 황화수소의 제거속도를 나타낸다. 3상 유동층반응기에서의 황화수소 제거효율이 2상 유동층반응기에서보다 높았으며, 그 중에서도 biosand를 담체로 사용한 경우의 효율이 가장 높았다. 따라서 본연구에서는 균주의 고정화를 위한 담체로 biosand를 선정하였다.

Fig. 5는 반응기의 온도변화에 대한 황화수소의 제거속도를 나타낸다. 본 반응기는 30°C에서 가장 높은 효율을 보여주었으며, 고효율을 유지하기 위해서는 반응기 주위에 일정온도의 물을 순환하는 water jacket이 필요하다는 것을 시사한다. 또한 pH 6.0-8.0의 pH변화에 대한 황화수소의 처리효율도 측정되었으며, pH 7.0에서 가장 높은 제거효율을 보여주었다.

Fig. 6은 반응기의 액상높이변화에 대한 황화수소의 처리효율을 보여준다. 액상의 높이가 0.5 m에서 0.85 m으로 증가함에 따라 처리율은 증가되었으며, 0.85-1.0 m에서는 처리효율의 변화가 없었다. 이는 기체의 반응기내 체류시간은 길어지지만 처리효율이 이미 100%에 근접하여 더이상의 처리효율증가가 없는 것에 기인한다. 따라서 본연구에서는 반응기의 액상높이를 0.85 m로 유지하였다.

Fig. 7은 담체의 총량변화에 대한 황화수소의 처리효율변화를 보여준다. 담체의 총량은 유동화전 반응기내 담체높이(L)가 반응기의 직경(D=5 cm)과 동일할 때(L/D=1.0, 담체총량 기준: 101 g) 가장 높은 처리효율을 보여준다. 담체의 총량이 이보다 작으면 반응기내 유동화가 충분히 일어나지 않으므로 처리효율이 낮아지고, 반대로 담체의 량이 증가하면 담체의

일부는 반응기하부에 쌓이는 현상(고정층)이 나타나 액상의 혼합 및 기체의 원활한 흐름을 방해하므로 처리효율이 감소하게 된다. 따라서 Fig. 7은 3상 미생물유동층반응기가 고정층 반응기보다 대유량의 처리에 보다 적합하다는 것을 시사한다.

Fig. 8은 위에서 얻어진 반응기의 최적조건에서 6일간 연속조업을 하였을 때 황화수소의 제거효율을 나타낸다. 이 기간동안 95-98%의 높은 처리효율을 보여주었으며, 반응기내 용액의 세포농도도 일정한 수준을 유지하는 등 3상 생물막유동층반응기가 안정적으로 황화수소를 처리함을 알 수 있다.

B. 황화수소, 암모니아의 동시제거

위에서 얻어진 30°C, pH7.0, 액상높이 0.85 m, biosand의 담체, 담체총량 101 g의 최적조건에서 황화수소와 암모니아의 동시처리 실험을 실시하였다. 120 l/h의 기체유량, 주입농도 126-450 ppm의 황화수소(inlet loading rate: 6.1-22 g/l h) 및 64-119 ppm의 암모니아(inlet loading rate: 3.1-5.7 g/l h)에 대한 약취제거속도(removal rate)가 Fig. 9에 나타나 있다. Fig. 9에서 대각선은 100%의 약취제거효율을 나타내는데, 낮은 inlet loading rate의 황화수소와 암모니아의 경우 100%에 근접한 처리효율을 보여주었으며, inlet loading rate가 증가함에 따라 처리효율은 조금씩 감소되었다.

암모니아와 황화수소의 조성비변화에 대한 제거효율이 Fig. 10에 나타나 있다. 암모니아의 처리효율은 97-99%, 황화수소의 처리효율은 93-99%를 보여주었으며, 암모니아의 비가 낮은 경우 황화수소의 처리효율이 암모니아에 비해 낮았는데, 이는 특정 비율을 유지하기 위해 고농도의 황화수소가 반응기에 주입됨으로 인하여 황화수소의 처리효율이 낮아진데 기인한다.

반응기의 안정성을 조사하기 위해 황화수소농도 126-190 ppm, 암모니아농도 83-119 ppm으로 변화하면서 7일간 연속조업을 실시하였으며, 그 결과가 Fig. 11과 Table 5에 나타나 있다. 연속조업중 황화수소의 처리율은 99%를 유지하였으며, 암모니아의 처리율은 97-99%로 상당히 안정적인 제거효율을 보여주었다. 조업기간동안 반응기내 용액중 균주의 농도는 Fig. 8과 유사한 $5-9 \times 10^8$ cells/ml 수준을 유지하였고, pH는 6.5-6.6로서 용액이 거의 중성을 유지하였으며, 용존산소의 농도는 8.0-9.3 mg/l 로 반응기내 용액의 용존산소가 충분함을 알 수 있다. 많은 bioreactor에서 균주의 농도가 증가하면 산소의 공급이 부족해지는 현상이 나타나나 본 실험장치와 같은 3상 생물막유동층반응기에서는 이를 훌륭히 극복했음을 알 수 있다.

따라서 본 연구의 결과를 종합하면 *Thiobacillus* sp.IW가 biosand에 고정화된 2단의 생물

막유동층반응기는 중, 저농도의 황화수소암모니아 복합악취를 처리하는데 매우 적절한 장치임을 알 수 있다.

(4) 결론

본 연구에서 황산화미생물인 *Thiobacillus* sp.IW를 사용하여 황화수소와 암모니아 악취의 동시처리를 시도하였다. 이를 위해 반응기의 최적조건을 구하는 실험을 실시하여 30℃, pH7.0, 액상높이 0.85 m, biosand의 담체, 담체총량 101 g(L/D=1.0)의 운전조건을 얻었다. 반응기의 최적조건에서 126-450 ppm의 황화수소, 64-119 ppm의 암모니아에 대해 악취처리 효율을 측정한 결과 황화수소의 경우 93-99%, 암모니아의 경우 97-99%의 높은 효율을 얻었으며, 7일간의 연속측정에서도 안정적인 효율을 보여주었다. 따라서 *Thiobacillus* sp.IW가 biosand에 고정화된 2단의 생물막유동층반응기는 중, 저농도의 황화수소암모니아 복합악취를 제거하는데 매우 유효한 장치로 사료된다. 또한 추후 scale-up에 대한 연구가 계속될 경우 쓰레기매립장, 하수처리장 등에서 발생하는 무기화합물악취를 제거하는데 매우 유용한 장치가 될 것으로 기대된다.

(5) 인용문헌

1. 양승봉, 이성화, 악취의 성분분석, 동화기술 1994.
2. 최의소, 조광명, 환경공학, 청문각 1994.
3. Leson, G. and A. M. Winer. 1991. Biofiltration: An innovative air pollution control technology for VOC emissions. *J. Air Waste Manage.* **41**: 1045-1054.
4. Freund, H. 1984. Intrinsic global rate constant for the high-temperature reaction of CaO with hydrogen sulfide. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **23**: 338-341.
5. Sublette, K. L. and N. D. Sylvester. 1987. Oxidation of hydrogen sulfide by continuous cultures of *Thiobacillus denitrificans*. *Biotechnol. Bioeng.* **29**: 690-695.
6. Kim, J. O. 1997. Removal of Gaseous Trichloroethylene and Tetrachloroethylene by an Activated Carbon Biofilter, *Environ. Eng. Res.* **2**: 9-19.
7. Madigan, M. T., J. M. Martinko, and J. Parker. 1997. *Biology of microorganisms*, pp. 661-664. 8th ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
8. Cho, K-S, L. Zang, M. Hirai, and M. Shoda. 1991. Removal characteristics of hydrogen sulfide and methanethiol by *Thiobacillus* sp. isolated from peat in biological

- deodorization. *J. Ferment. Bioeng.* **71**: 44-49.
9. Huang, C., Y.-C. Chung, and B.-M. Hsu. 1996. Hydrogen sulfide removal by immobilized autotrophic and heterotrophic bacteria in the bioreactors. *Biotechnol. Tech.* **10**: 595-600.
 10. Lee, K. J. and B. W. Kim. 1998. Enhanced microbial removal of hydrogen sulfide using *Chlorobium* in an optical-fiber bioreactor. *Biotechnol. Lett.* **20**: 525-529.
 11. Tabita, R and D. G. Lundgren, 1971. Utilization of glucose and the effect of organic compounds on the chemolithotroph *Thiobacillus ferrooxidans*, *J of Bacteriology*, **108**: 328-333.
 12. 김성미, 오광중, 김동욱. 1996. *Thiobacillus* sp. IW의 고정화특성에 관한 연구, *한국생물공학회지* **11**: 649-653.
 13. Jeris, J. S., R.W. Owens, and F. Flood. 1981. *Biological fluidized bed treatment of water and wastewater*, pp. 112-120. Ellis Horwood, Chichester.
 14. Oh, K-J., D. Kim, and I.-H. Lee. 1998. Development of effective hydrogen sulphide removing equipment using *Thiobacillus* sp.IW. *Environmental Pollution.* **99**: 87-92.
 15. 차진명, 박열, 이인화. 1994. 폐탄광수에서 분리한 황화수소 분해세균 *Thiobacillus* sp.IW의 성장조건, *한국생물공학회지*, **9**: 287-293.
 16. Oh, K-J., M.-N. Seo, H.-J. Son, and D. Kim. 1998. Removal of hydrogen sulphide in a three phase fluidized bed bioreactor. *Kor. J. Chem. Eng.* **15**: 177-181.
 17. 이민희, 대기오염 공정시험방법해설, 신광출판사, 1999.
 18. 전흥기, 미생물실험, 세문사, 1989.
 19. Kelly, D. P, L. A. Chambers, and P.A. Trudinger. 1969. Cyanolysis and spectrophotometric estimation of trithionate in mixture with thiosulfate and tetrathionate. *Anal. Chem.* **41**: 898-901.
 20. Cork, D. J., R. Garunas, and A. Sajjad. 1983. *Chlorobium limicola* forma *thiosulfatophilium*: Biocatalys in the production of sulfur and organic carbon from a gas stream containing hydrogen sulfide and CO₂. *Appl. Environ. Microbiol.* **45**: 913-918.
 21. Leson, G. and A. M. Winer. 1991. Biofiltration: An innovative air pollution control technology for VOC emissions. *J. Air Waste Manage.* **41**: 1045-1054.
 22. Yang, Y. and E. R. Allen. 1994. Biofiltration control of hydrogen sulfide 1. Design and operational parameters. *J. Air Waste Manage.* **44**: 863-868.

Table 1. 도시 혹은 공장지대에서 생기는 악취물질의 최저감지값과 발생원

화합물	감지값(ppm)	냄새종류	발생원의 예
아황산가스	0.47		자동차, 화력발전소
황화수소	0.00047	부패한 계란냄새	정유공장
메틸메르캅탄	0.0021	자극적인 유황냄새	분뇨처리장
황화이메틸	0.001	야채유황냄새	분뇨처리장
벤젠	4.68	용제-신니	화학공장
톨루엔	2.14	나프탈렌-고무냄새	정유공장
p-크실렌	0.47	단 냄새	정유공장
스티렌	0.047	플라스틱-고무냄새	화학공장
암모니아	46.8	자극성 냄새	분뇨, 축산처리장
디메틸아민	0.047	생선 냄새	분뇨, 축산처리장
메틸아민	0.021	자극성 생선냄새	분뇨, 축산처리장
트리메틸아민	0.00021	자극성 냄새	분뇨, 축산처리장
아세트알데히드	0.21	곰팡이냄새	화학공장
아세트산	1.0	신냄새	화학공장
아크릴로니트릴	21.4	양파, 마늘냄새	화학공장
염소	0.314	고추와같은 자극성냄새	화학공장
페놀	0.047	의약품냄새	화학공장
아세톤	100.0	화학적 단 냄새	화학공장
에탄올	10.0	단 냄새	화학공장
메틸이소부틸케톤	0.47	단 냄새	화학공장
사염화탄소	100.0		화학, 기계가공
이황화탄소	0.21	야채유황냄새	레이온공장
포름알데히드	1.0	자극성 건조냄새	의류

Table 2. 몇 가지 대기성분의 허용농도(ppm)와 증상

물질명	감지값	약취한계*	노동환경	중독시 증상
암모니아	46.8	1~5	50	코, 눈의 자극
트리메틸아민	0.00021	0.005~0.07	10	폐자극, 눈자극, 간장애
황화수소	0.00047	0.02~0.2	10	충혈, 호흡장애, 두통
메틸머captan	0.0021	0.002~0.01	10	취면, 중추신경마비
황화이메틸	0.001	0.01~0.2		마취성, 독성낮음
이황화이메틸		0.009~0.1		
아세트알데히드	0.21	0.02~0.5		
스티렌	0.047	0.4~2	50	마취작용
아크로레인	0.21		0.1	호흡기, 피부, 눈 자극
벤젠	4.68		10	신경장애
포름알데히드	1.0		2	눈, 코 등의 점막자극
아황산가스	0.47		5	

Table 3. 배지 조성

Composition	Amount
Basal Medium	
NH ₄ Cl	0.5
K ₂ HPO ₄	4.0
KH ₂ PO ₄	4.0
MgSO ₄	0.8
Na ₂ -EDTA	0.5
ZnSO ₄	0.22
CaCl ₂	0.05
MnCl ₂ · 4H ₂ O	0.01
FeSO ₄	0.05
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.01
CuSO ₄	0.01
CoCl ₂	0.01
Nutrient Medium	
Na ₂ S ₂ O ₃	8
Yeast Extract	2

Table 4. Biosand의 물리적 특성

Composition	15% SiO ₂ 85% H ₂ O
Media size(mm)	2.0-3.0
Density(g/cm ³)	1.27
Specific surface area(m ² /g)	539
Total pore area(m ² /g)	589
Pore volume(m ³ /g)	740

Table 5 연속조업시 용존산소 및 pH 변화

	day0	day1	day2	day3	day4	day5	day6	day7
pH	6.6	6.6	6.6	6.5	6.5	6.5	6.5	6.6
용존산소 (mg/l)	9.0	8.8	8.3	8.0	9.3	8.5	8.3	8.0

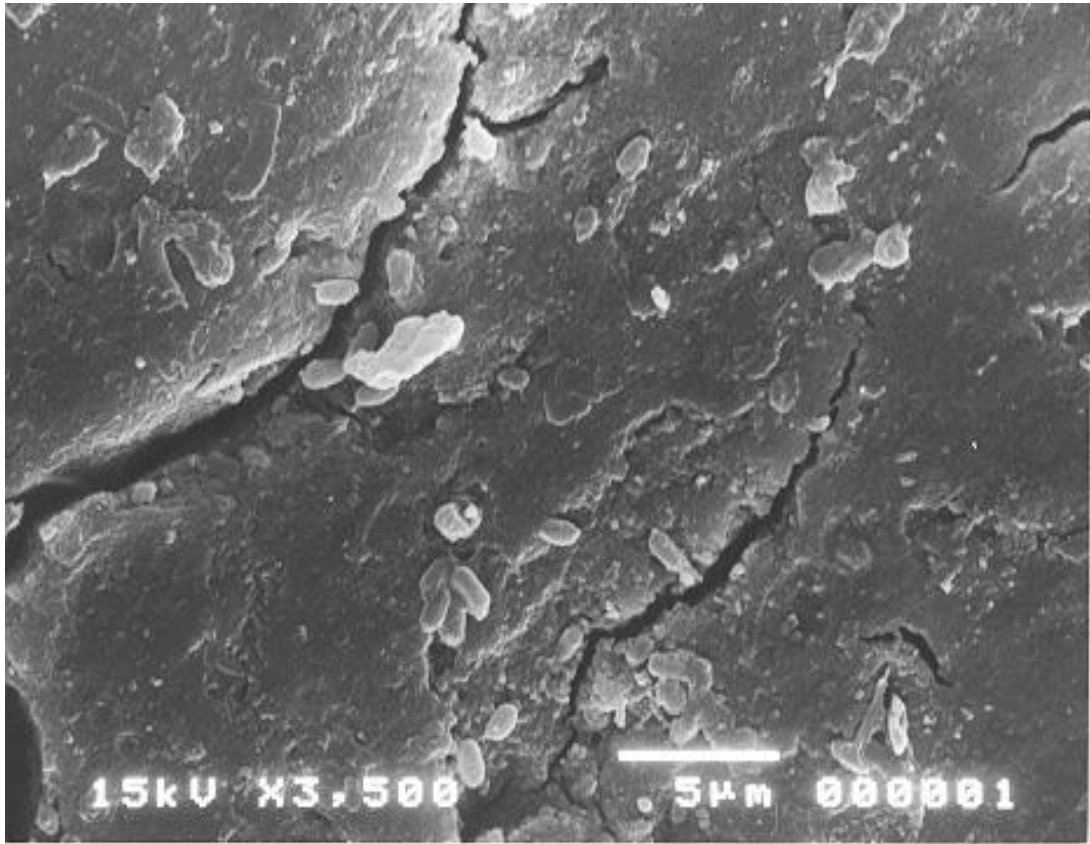


Fig. 1. Biosand에 고정화된 *Thiobacillus* sp. IW(x3,500)



Fig. 2. Gas sparger

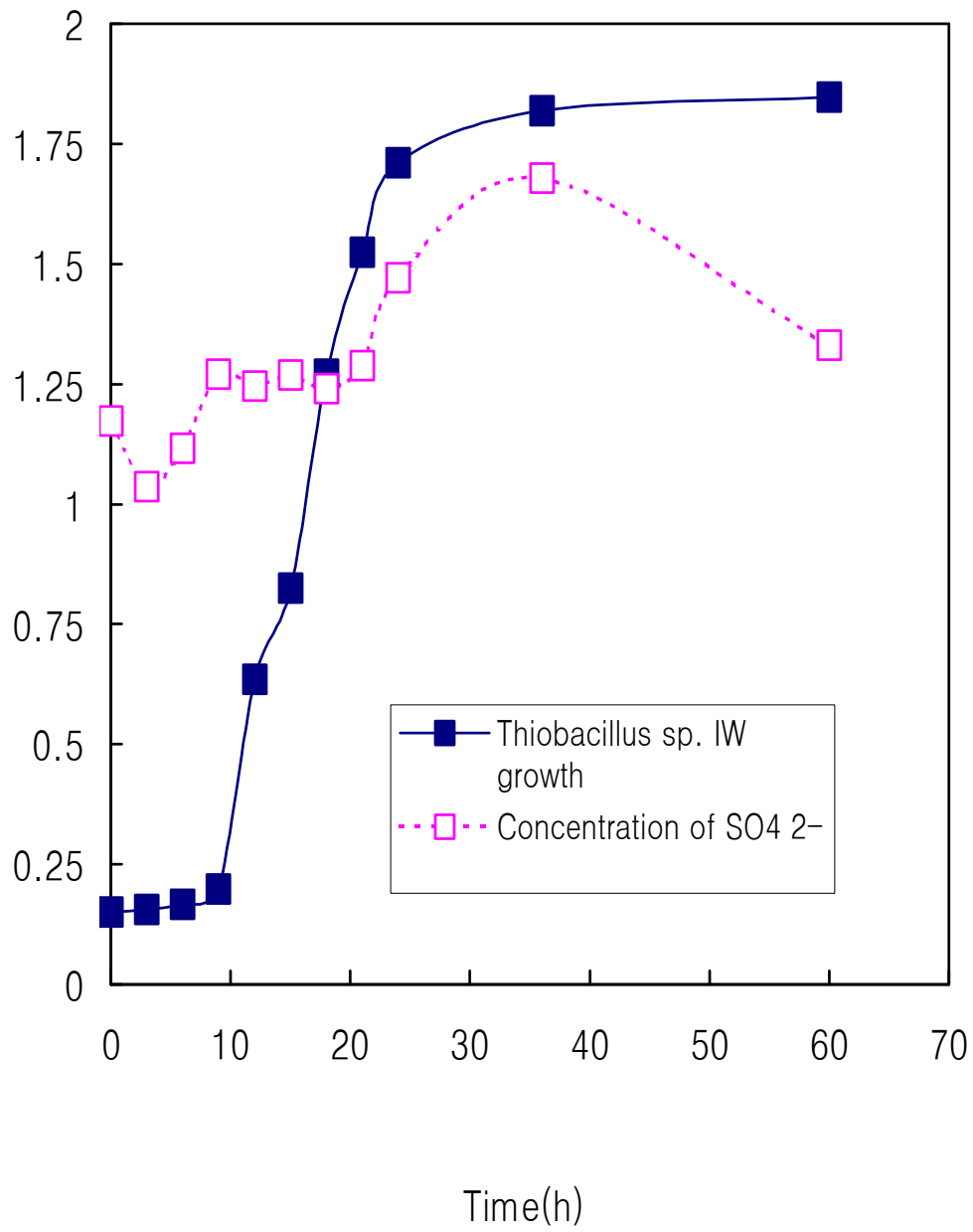


Fig. 3. 30C, pH 7.0에서의 균성장속도와 SO₄²⁻의 농도

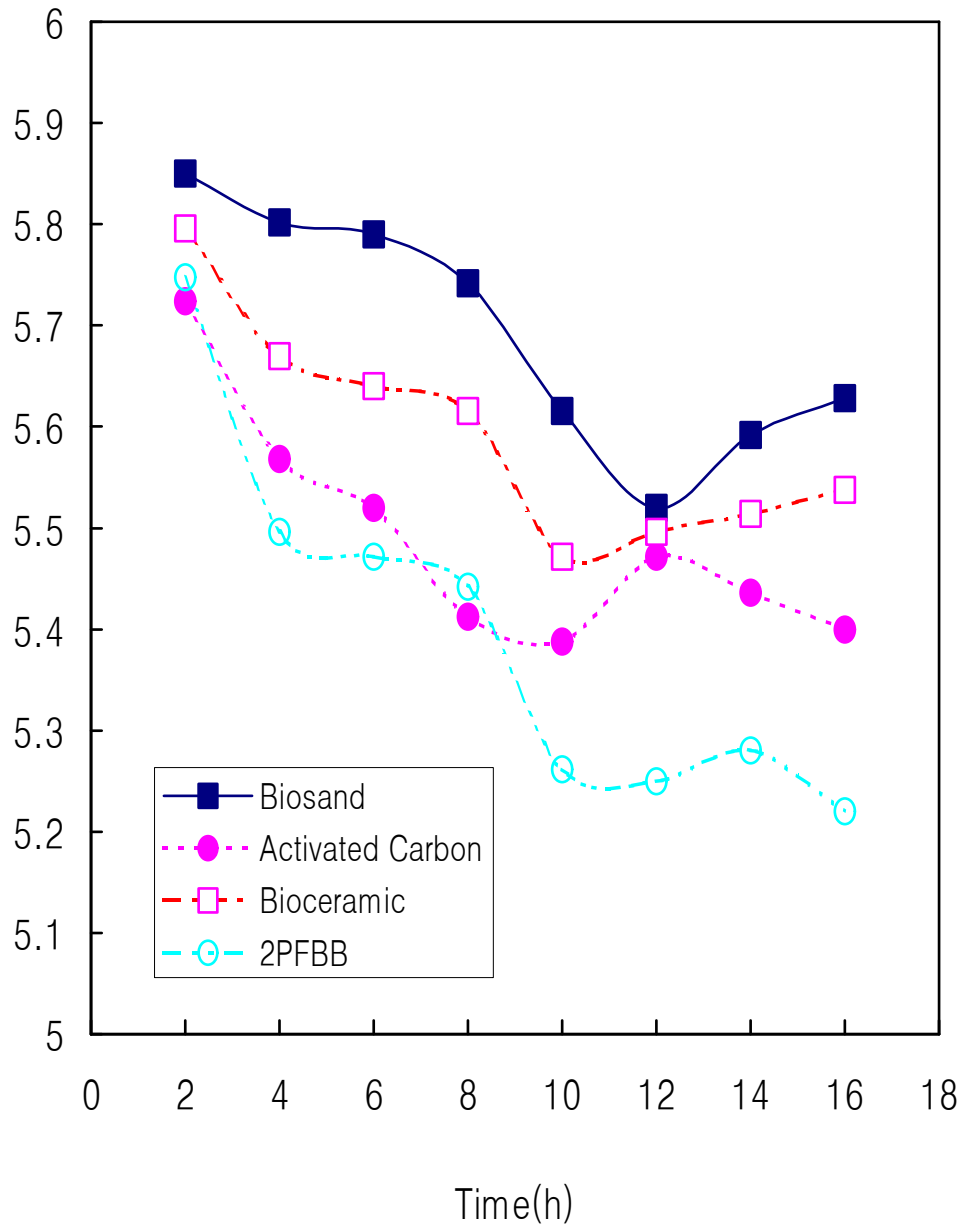


Fig. 4. 담체의 종류에 대한 황화수소의 제거속도.
 $C_{in}(H_2S) = 200 \text{ ppm}$, $Q = 60 \text{ l/h}$.

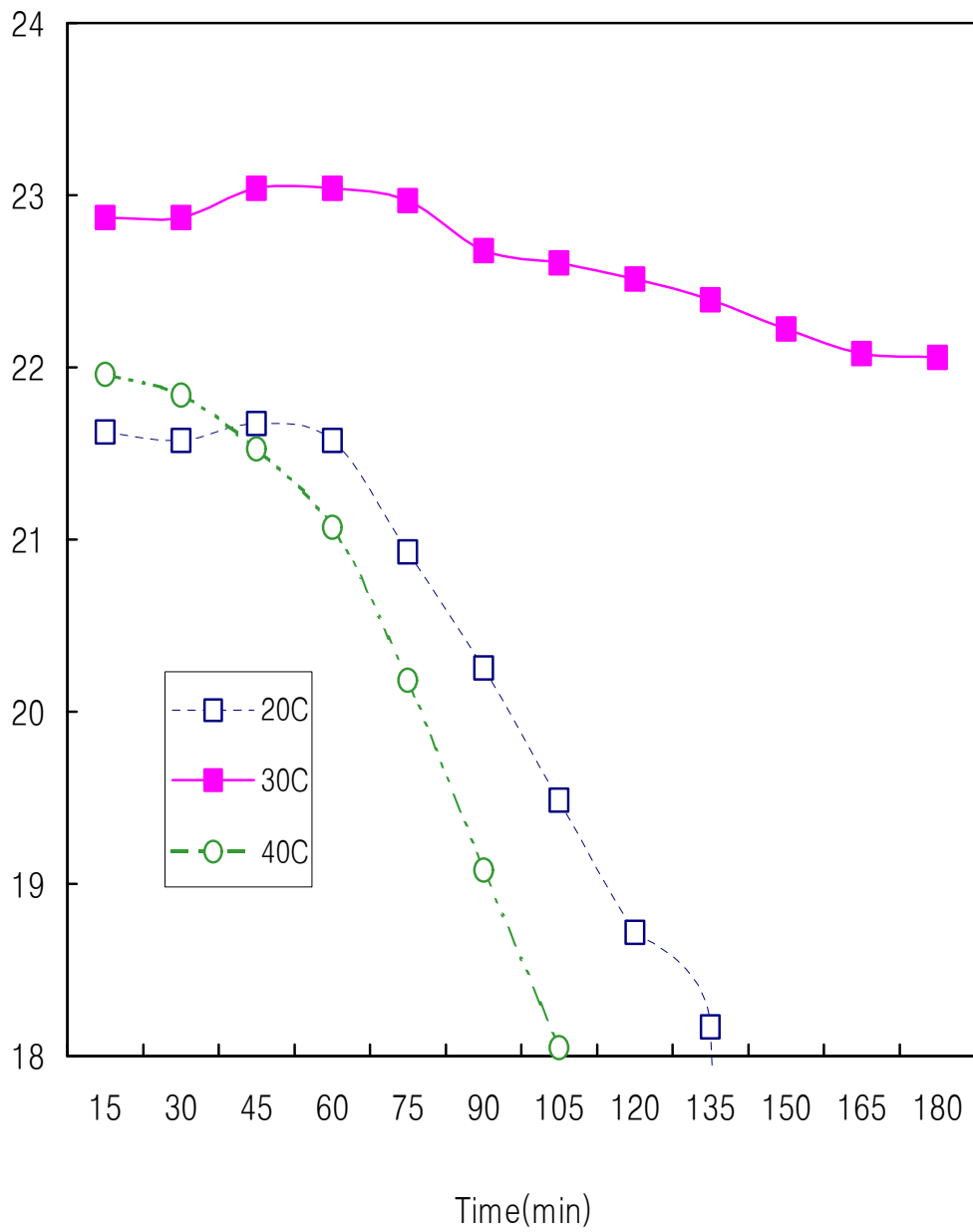


Fig. 5. 온도변화에 대한 황화수소의 제거속도.
 $C_{in}(H_2S) = 160 \text{ ppm}$, $Q = 300 \text{ l/h}$.

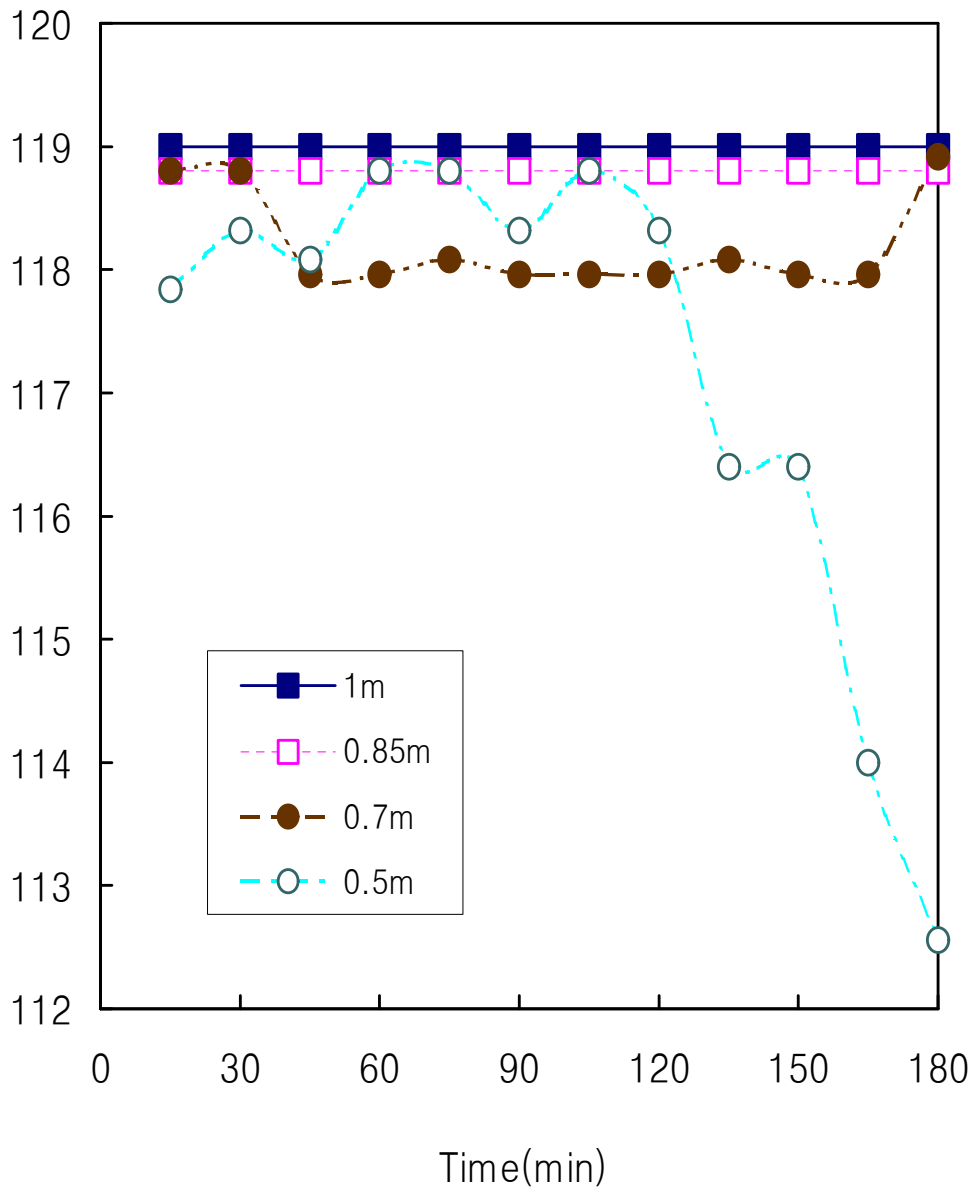


Fig. 6. 반응기내 액상높이변화에 대한 황화수소의 제거속도.
 $C_{in}(H_2S) = 60 \text{ ppm}$, $Q = 120 \text{ l/h}$.

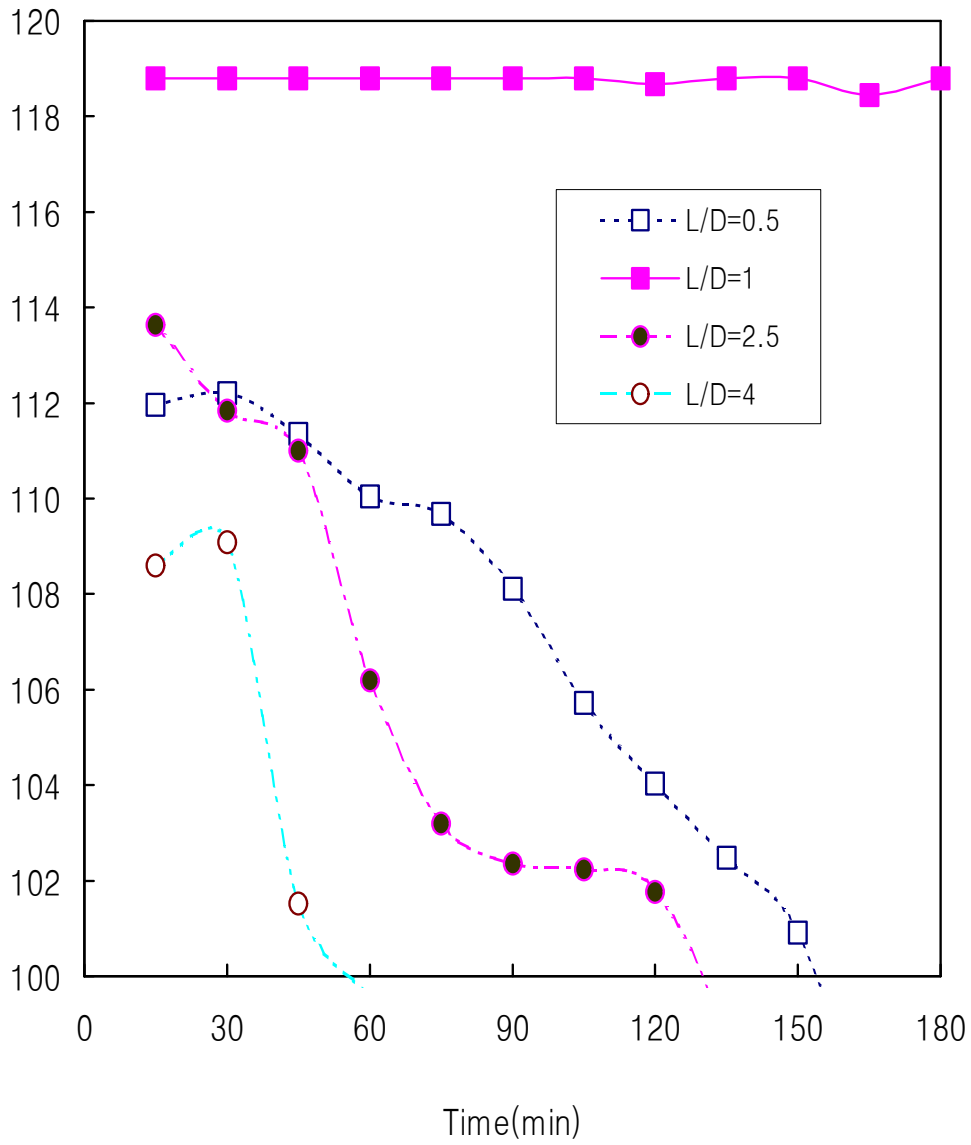


Fig. 7. 담체의 총량변화에 대한 황화수소의 제거속도.
 $C_{in}(H_2S) = 60 \text{ ppm}$, $Q = 120 \text{ l/h}$.

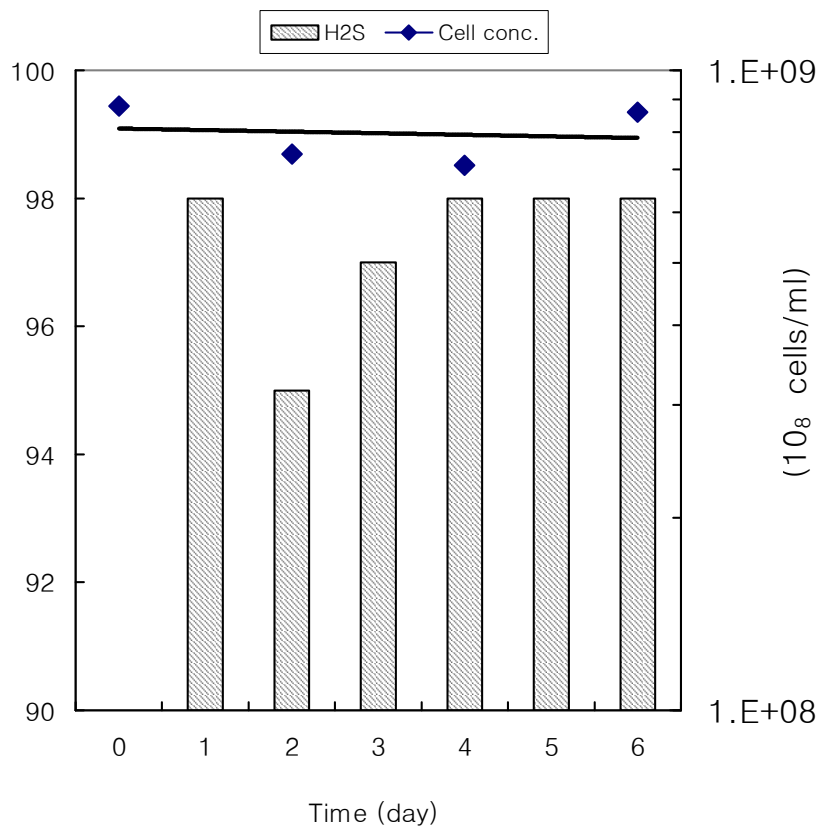


Fig. 8. 최적조건에서 연속조업에 대한 황화수소의 제거효율.
 $C_{in}(H_2S) = 540$ ppm, $Q = 120$ l/h.

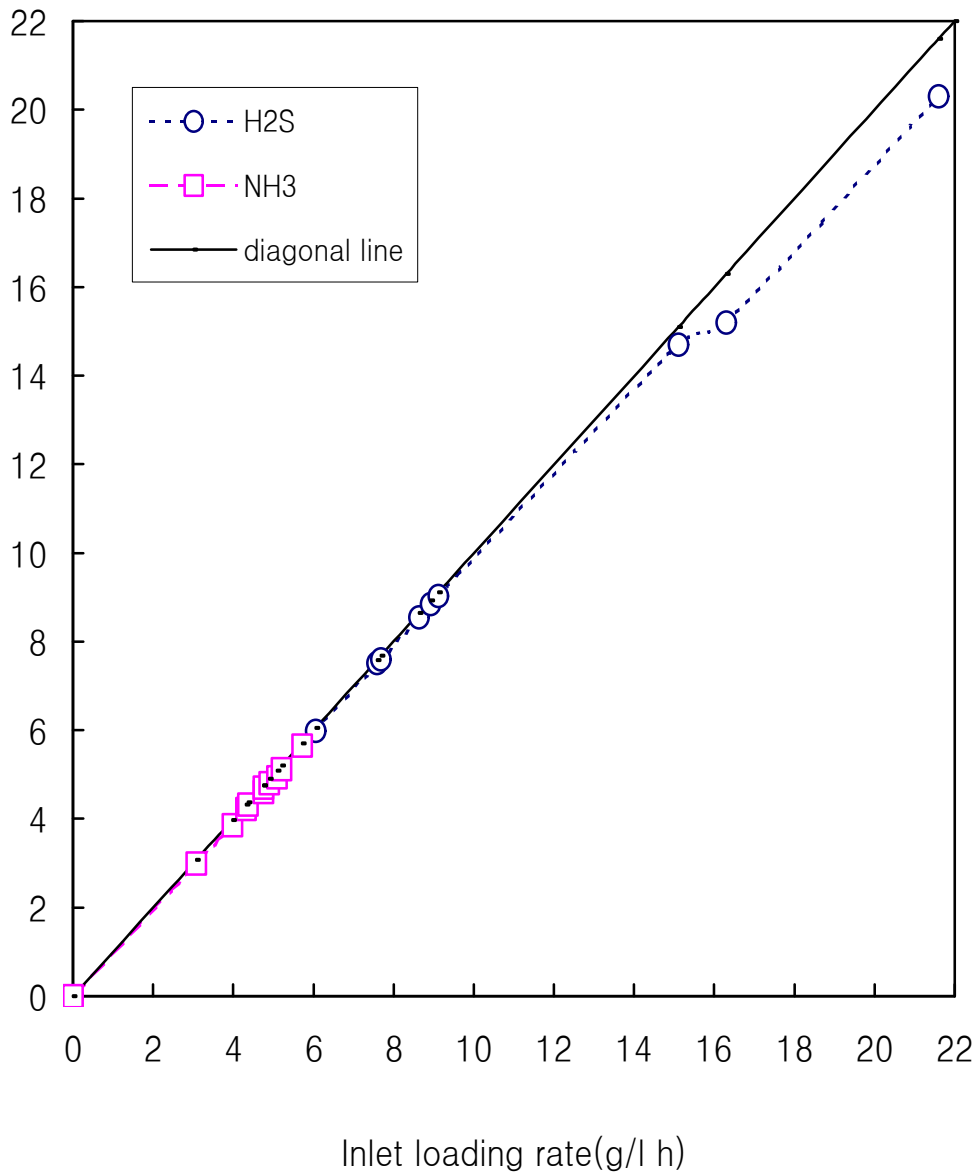


Fig. 9. Inlet loading rate의 변화에 대한 제거속도.
 $C_{in}(H_2S) = 126-450$ ppm,
 $C_{in}(NH_3) = 64-119$ ppm,
 $Q = 120$ l/h.

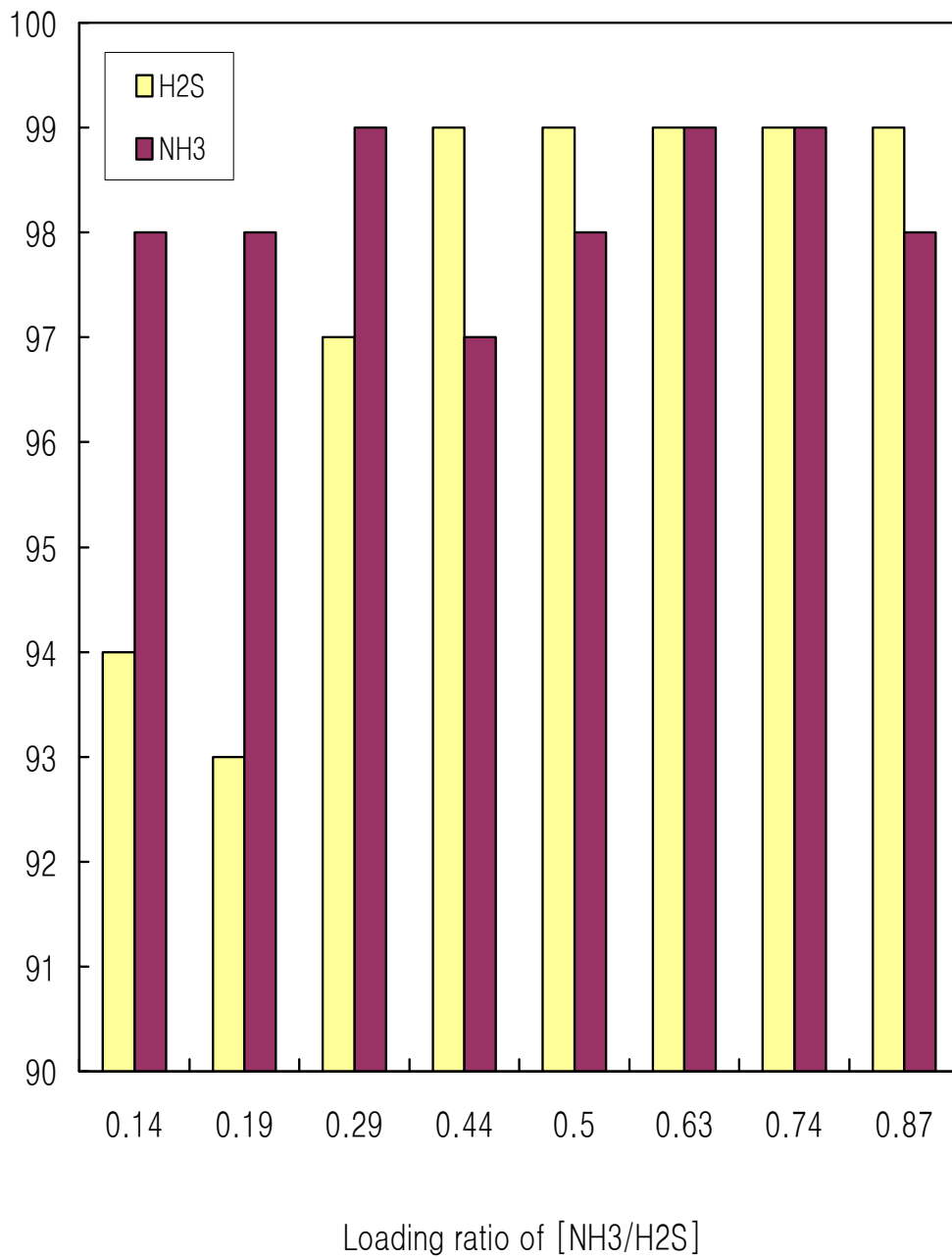


Fig. 10 [NH₃/H₂S]의 loading ratio변화에 대한 제거효율

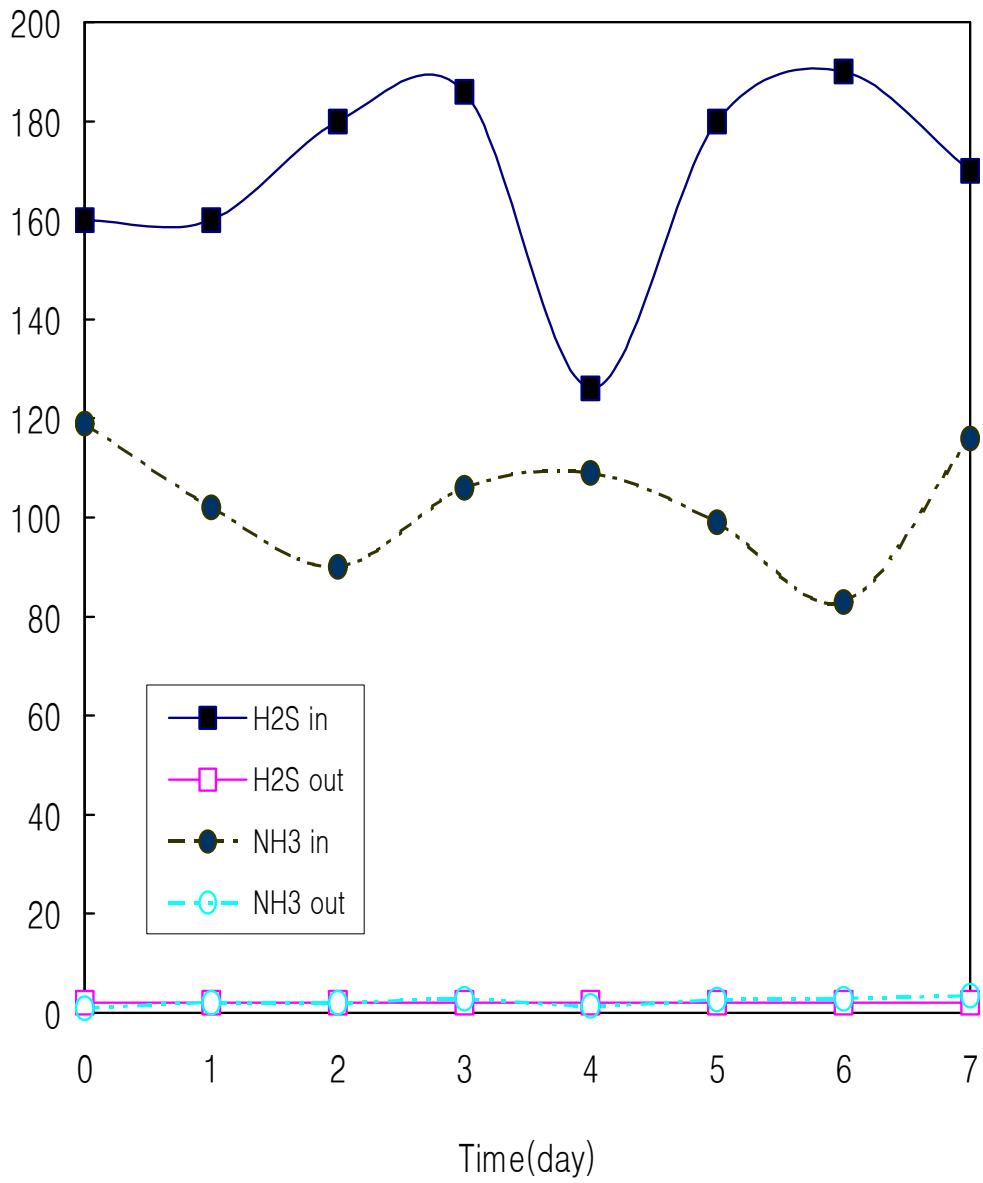


Fig. 11. 연속조업에 대한 황화수소와 암모니아의 반응기 입구 및 출구농도

