

광생물반응기내 광조사 유형별 탈황 효율

안진영, 김병우
성균관대학교 화학공학과

Desulfurization efficiency in photobioreactors dependent on the irradiation type of light sources

Jin Young An, Byung Woo Kim.
Dept. of Chem. Eng., Sungkyunkwan Univ.

요약

본 연구는 광합성 균주인 *C. thiosulfatophilum*을 이용한 황화수소의 생물학적 탈황공정시 광에너지를 저감시키기 위해 광원의 종류와 광조사 유형에 따른 탈황효율을 조사하였다. 광에너지를 저감시키기 위해서는 반응기내 광분산 효율을 극대화시켜야 한다. 광이용효율을 높이기 위해, 세균농도와 생성부산물의 증가에 의한 빛의 산란과 흡수가 세균성장에 미치는 영향에 관한 연구와 미생물이 필요로 하는 파장의 빛을 최대로 공급하기 위해 LED, 백열등, 태양광 등을 이용한 광원의 최적화 연구, 그리고 외부조사형 광반응기의 광투과 효율의 한계를 극복하기 위한 광섬유를 이용한 내부조사형 광반응기에 대한 연구를 수행하였다.

Abstract : Removal rates of hydrogen sulfide were investigated to know effects of several light sources with external and internal irradiation on the desulfurization using *C. thiosulfatophilum*. In the case of internal illumination system, optical-fiber photobioreactor was applied to increase the light availability. Furthermore, sunlight was used as the main light energy in the daytime and metal-halide lamp was applied as an additional light energy at night. Light energy of 99% was saved by the application of the LED's array in comparison with the incandescent light source. H₂S removal rates at 5,000 lux in a 4-L photobioreactor were shown as 0.040, 0.138, 0.136, and 0.134 ($\mu\text{mol H}_2\text{S}/\text{min}/(\text{mg protein}/\text{L})$), respectively, in the following order of light sources, when several light sources such as fluorescent, energy-saving, incandescent, halogen lamp, and filtered light at 460 nm were applied. Removal rate per unit cell concentration with the internal light diffused optical-fibers increased about six times as much as that with the external light sources. Removal rate per unit cell concentration, using sunlight in the daytime and a metal-halide lamp at night, was 0.41 less than 0.869 ($\mu\text{mol H}_2\text{S}/\text{min}/(\text{mg protein}/\text{L})$) using a 400 W metal-halide lamp day and night, since the automatic sunlight collection system can transmit the light intensity as only 10% of that with a metal-halide lamp.

1. 서 론

황화수소는 천연가스, 석유정제, 화력발전 그리고 제철산업 등의 에너지 산업시설들의 탈황공정과 금속의 산처리, 염료공장, 제혁 공장, 제철공업, 비스코스 공업, 펄프 제조 등 여러 산업시설 및 축산업계, 하수처리장, claus 배기가스 등에서 배출되는 오염물질로서 그 독성과 부식성으로 인해 주변 주민에 악취와 호흡기계통의 손상 및 탱크, 파이프, 펌프 등을 부식시키게 된다.

천연가스 및 석유정제시 황화수소의 발생은 수만 ppm을 넘으며, 석탄기화에서 9,200 ppm, 비스코스 제조공정에서 1,000 ppm, 펄프 제조시 5-15 kg H₂S/ton-pulp (300-1,000 ppm), 슬러지에서 나오는 값이 0.1-1 g H₂S/m².yr, 그리고 Claus 배기가스를 처리한 후 소각로로 보내지는 황화수소의 농도가 200-500 ppm 정도이다.

이러한 황화수소의 독성과 부식성 때문에 환경배출에 있어 엄격한 통제를 받는다. 연료시장에 기본적으로 지켜주어야 할 황화수소의 농도는 0°C, 101.3 kPa에서 0.18 μM 이하이어야 한다. 한편 국내 대기환경보전법 시행령에서는 30 ppm에서 5~6 ppm으로, 약취기준으로 0.2 ppm까지 강화시켰다. 이런 환경기준을 맞추기 위해 황화수소 오염물질을 효율적으로 탈황처리하기 위해 일반적으로 물리화학적 처리방식들이 상용화되어 왔다.

물리화학적 처리 방식 중 아민공정(amine process)에는 용매를 재생시키기 위해 90~150°C로 가열함으로써 황화수소가 다시 발생되어 이를 Claus 나 Stretford 공정에 의해 유리 유황으로 전환시키거나, 태워 황화수소보다 독성이 약한 아황산가스로 배출하는데 이에 따른 2차적 대기오염을 발생시킬 뿐 아니라 이 공정에 필요한 시설투자비가 대형인 단점이 있다.

이런 단점들을 개선하기 위해 상온·상압 조업에 따른 운전비의 대폭절감과 2차 환경오염을 최소화할 수 있는 생물학적 탈황방식이 제시되고 있다. 그 중 황화수소를 전자 공여체로 이용하여 유리 유황으로 산화시키는 혐기성 광합성 균주인 *C. thiosulfatophilum*을 이용한 생물학적 탈황방식은 황화수소 제거가 가능한 타균주와 비교할 경우, 별균이 필요 없고, 황화수소에 대한 기질 저해 농도가 높으며, 중성에 가까운 pH의 조업범위를 가지는 장점이 있다. 그러나 세균의 성장과 반응기의 scale-up에

따라 빛의 산란과 흡수가 심해 막대한 광에너지를 공급해야 하는 경제성 문제가 초래된다.

광합성 균주를 이용한 생물학적 탈황공정을 상용화하기 위해서 극복해야 할 가장 큰 문제점은 소요되는 광에너지를 저감시키는 것이다. *C. thiosulfatophilum*의 경우 bacteriochlorophyll이 460 nm와 760 nm의 빛을 이용하고 그 이외의 영역 파장을 carotenoid가 이용한다. 외부조사형 반응기에서 일반적으로 이용되는 광원인 백열등의 경우 460 nm 및 760 nm이외에 전 영역에서 광을 발산하는데, 850 nm 이상의 파장은 대부분 열에너지로 손실되는 단점이 있다. 이러한 광에너지 손실을 줄이기 위해 광합성에 필요한 빛의 파장에 맞게 설계된 광발산 diode인 LED (light emitting diode)를 선택하여 광원으로 이용한 바 있다[Kim, 1991]. 또한 전 영역에서 광을 발산하는 백열등, 할로겐등 및 에너지절약등 그리고 460 nm 부근의 광을 주로 발산하는 형광등, 필터링에 의한 선택적 광조사, 그리고 적색 LED를 이용한 실험과의 비교를 통해 파장에 따른 영향을 해석하여 가장 효율적인 광에너지를 공급하고자 하였다[Kim, 1997].

기존의 외부조사형 반응기의 경우, 광합성 세균의 성장이 어느 정도의 밀도를 넘어서면, 반응기 내부로 갈수록 외부조사 강도가 지수적으로 감소하게 된다. 더욱이 황화수소가 산화되면서 부산물로 생성되는 유리 유황입자가 반응기내 상당량 축적되면서 세균의 광흡수작용과 아울러 광산란 효과가 심하게 나타난다. 따라서 기존의 반응기 외부의 백열등이나 LED array에 의한 조사시스템으로서는 이러한 문제를 해결할 수 없게 되었다.

광합성 미생물을 이용한 공정시 광의 효율적인 공급은 광생물 반응기를 설계할 경우 매우 중요한 인자가 되고 있으며, 반응기의 단위부피당 평균입사광 강도 또는 빛의 받는 면적(S/V) 등 다양한 지표를 설치하여 반응기의 효율을 알아보는 객관적 기준으로 이용하고 있다.

이미 외부조사형 반응기의 경우 반응기내 빛의 분포정도에 대한 지표로서 광분산계수(K_d) 개념을 제안하였고[Ogbonna, 1995], 한 지점에서의 광도의 감쇠비를 표현하는 attenuation factor로서 반응기내 빛의 투과특성을 고찰한 연구가 진행되었다[Kim, 1997]. 이러한 연구는 모두 거리증가에 대해 지수적으로 광도가 감소하는 빛의 특성에 의해 광도의 심각한 불균일을 초래하는 외부조사형 반응기내 빛의 전달특성을 설명하고자 하였다. 따라서 반응기내 광

원을 균일하게 배열하므로써 비교적 고른 광도의 변화를 보이고 있는 내부조사형 반응기가 새로운 대안으로 제시되었다[Matsunaga, 1991]. 그러나 반응기내 광원을 직접 삽입할 경우, 광원으로부터 발생하는 열에너지에 의해 반응기내 광원주위의 온도가 국부적으로 상승하게 되는 heat shock 현상으로 인해 온도제어를 어렵게 한다. 이에 따라 광섬유를 반응기내 여러 기하학적 형태로 투입하여, 외부의 광에너지를 반응기 내부에 균일하게 조사시키므로 이런 문제를 해결하고자 하는 연구를 수행하였다. 또한 기존의 태양광과 유사한 스펙트럼을 가진 메탈 할라이드등에 의해 개념적으로 시행되어온 광섬유반응기에 실제 태양광의 집광, 이동, 분산 체제를 적용함으로써 실용화에 보다 접근하고자 하였다. 보조 인조광원으로 메탈-할라이드등을 구성함으로써 태양광을 이용할 수 없는 야간 운전의 연속성을 얻고자 하였다.

집광장치는 집광효율을 높임과 동시에 태양광 중 미생물 성장에 적합하지 않은 자외선, 적외선 등을 제거해 미생물에 대한 저해현상과 반응기내 온도상승 요인을 제거할 필요가 있다. 특히 태양광 중에는 세균 성장과 광합성 등에 유효한 파장영역 이외의 자외선이나 열 적외선 등의 유해한 성분이 있기 때문에 태양광 집광장치는 이러한 유해한 성분을 제거시키고 유효성분만을 뽑아내는 성능을 가지고 있어야 한다[Mory, 1985 & 1989]. 본 연구에서는 특수 집광렌즈인 AS렌즈의 색수차에 의해 선택적으로 가시광만 이용할 수 있었다.

현재 주로 사용되는 광섬유는 가격이 저렴하고 가공이 용이하고, 또한 재질의 특수한 물성에 의한 UV blocking현상으로 선택적으로 가시광만 전광시키는 플라스틱계 광섬유로서 반응기내에서 보다 많은 양의 빛이 나오도록 하기 위해 일반적으로 표면을 scratching하고 있다. 그러나 섬유 표면에 미생물이나 부산물로 생성되는 유리 유황이 상당량 부착되어 광분산 효율이 줄어드는 문제가 발생한다.

이러한 문제를 해결하기 위해 내경 0.5cm의 pyrex glass tube내에 광섬유를 주입하여 미생물과 황입자의 부착을 막고자 하였다. 또한 glass tube를 반응기내에 동일한 간격으로 배치하여 반응기내 광도의 균일성을 유지하여, 보다 효율적으로 빛을 공급하고자 하였다.

광에너지를 저감시키기 위해서는 반응기내 광분산 효율을 극대화시켜야 한다. 따라서 광이용효율을 높이기 위해, 세균농도와 생성부산물의 증가에 의한 빛의 산란과 흡수가 세균성장에 미치는 영향에 관한

연구와 미생물이 필요로 하는 파장의 빛을 최대한 공급하기 위해 LED, 백열등, 태양광 등을 이용한 광원의 최적화 연구, 그리고 외부조사형 광반응기의 광투과 효율의 한계를 극복하기 위한 광섬유를 이용한 내부조사형 광반응기에 대한 연구를 수행하였다.

본 연구는 황화수소를 배출시키는 정유시설, 제철 시설 등 관련사업에 생물학적 처리 방식을 적용시켜 대기오염방지 시설투자, 시설운영, 폐기물 처분 등에 소요경비를 대폭 절감시킴으로써 대형시설 및 막대한 운영비가 소요되는 물리화학적 기존 방식을 점진적으로 대체할 수 있을 것이다.

2. 실험

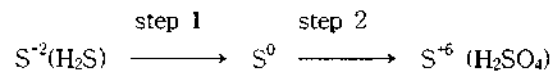
2-1. 균주 및 배지조성

사용 균주는 *Chlorobium limicola* forma *thiosulfatophilum* (ATCC17092)이며 *Chlorobium thiosulfatophilum*(이하 *C. thiosulfatophilum*으로 칭함)으로 주로 명명된다. 배지 조성은 KH_2PO_4 (0.74 g/L), NH_4Cl (0.74 g/L), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.8 g/L), CaCl_2 (0.03 g/L), NaCl (7.4 g/L), Trace (1 mL/L), B_{12} (0.002 mg/L)로 구성되고 0.05M NaH_2PO_4 와 0.05M Na_2HPO_4 로 구성된 buffer 용액과 혼합되었다. 혐기조건 유지를 위해 Na_2S 를 0.1 g/L 를 첨가하였다. 반응기에 들어가는 공급 가스의 조성은 H_2S 4.16 mol %, CO_2 9.66 mol %, N_2 85.69 mol %, H_2 0.49 mol %로 이때 황화수소의 농도는 기체상에서 41,600 ppm에 해당된다.

2-2 생물학적 반응기구

황입자나 sulfate의 생성은 실제 bacteriochlorophyll 내 P840이라는 광합성 반응센터에서 필요한 전자의 요구조건에 따라 결정된다.

광속이 강하거나 전자공여체(H_2S)가 부족할 때는 P840이 여기되어 더 많은 전자를 요구하므로 sulfate 까지 산화를 시켜 전자를 얻게 되며(step2), 적절한 광과 전자공여체가 공급될때는 유리유황까지만 산화시켜 전자를 얻게 된다[Cork, 1983].



따라서 부산물로 경제성이 있는 황입자를 생성시키기 위해서는 적절한 광공급 및 H_2S 공급이 요구된다.

2-3 분석방법

반응기내 단백질, sulfur, sulfate, sulfide 농도를 측정하고, 유출되는 sulfide 농도를 측정하여 처리속도를 계산하였다[Kim, 1992].

2-4 광원, 광섬유 및 광도 측정

외부조사형 반응기에 사용된 광원은 에너지 절약등(Superflux, philips), 백열등(Woojoo co, Korea), 할로겐등(Tongki co, Korea), 형광등(Shinkwang co, Korea)이다. 필터링 실험을 위해 주파장이 460 nm(bandwidth: 10 nm)가 되는 band filter(Acton Research, USA)를 이용하고, convex lens를 이용해 집광효율을 높였다. 본 연구에 사용된 균주가 필요로 하는 주파장 760 nm의 빛을 대부분 발산하는 LED는 개발되지 않아 700 nm의 빛을 주 파장으로 발산하되 760 nm의 빛을 50% 이상 동시에 발산하는 LED(U-Jin Co, Model ULP-R60C-51; Colored Clear)를 이용하였다.

본 연구에 사용된 광섬유는 core는 PMMA, clad는 fluoro resin으로 구성되어 있으며 광섬유로 직경 1mm (CK-40, Mitsubishi, Japan)인 광섬유를 사용하였다. 일반적으로 측면 발광용 광섬유에서 나오는 광은 측면보다는 말단이 강하므로 반응기내 광의 분산 효율을 높이기 위해 광섬유의 클래드를 벗겨내 측면에서 보다 많은 나오도록 하였다. 태양광을 이용한 실험에서는 scratched된 광섬유상 생성된 황입자와 세균의 흡착 현상을 막기 위해 scratched 된 광섬유를 Pyrex glass tube에 주입시킨 후 사용하였다.

광원은 400 W metal-halide lamp (Fiberstar 501, USA)와 태양광을 사용하였다. 태양광은 태양광 자동 집광장치(XD-50 S/12 AS lens, Himmawari Co., Japan)를 이용해 silicate 형 광섬유를 통해 실내로 전광시키고 이를 다시 PMMA 광섬유를 통해 광반응기내로 전광시켰다. 한편 광섬유에서 나오는 광의 광도는 수중에서 조도측정이 가능한 underwater & terrestrial quantum meter (LI-COR 1000, Nebraska, USA)를 사용하고, 광도와 조도의 관계를 파악하기 위하여 lux meter (Lx102 Light Meter, Japan)를 이용하였다.

2-5 반응기 구성

2-5-1 4-L 회분식 반응기

광원의 최적화 실험은 4-L 회분식 배양기내에서 수행하였다. 회분배양기내 온도와 pH 및 온도를 controller에 의해 조절하도록 하였다. 황화수소, 이산화탄소, 질소 및 수소로 충전된 표준가스 cylinder로부터 2단계 regulator를 거쳐 다시 반응기 입구에서 gas meter에 의해 적절한 유량속도를 조정하도록 하였다. 세균의 성장에 따라 황화수소의 처리능력은 증가하므로 시간경과에 따라 황화수소의 공급유량속도를 단속적으로 증가시켰다. 반응기내 온도는 30℃, pH는 6.8~6.9로 유지시켰다. 광은 반응기의 외부에서 양면조사 시켰다. 필터링 실험은 광원앞에 convex lens를 이용해 집광한 뒤 band filter를 통한 광이 반응기에 조사되도록 하였다.

2-5-2 태양광 광섬유 생물반응기 구성

Fig. 1과 같은 15 L(ID 24.4 cm) 규모의 실린더형 반응기로 재질은 아크릴을 사용하였다. 반응기내 온도, pH sensor를 넣고 controller에 의해 각각 조절되도록 하였다. 특히 온도제어를 위해 반응기를 이중관 구조로 제작하여 외부관으로 물을 순환하여 제어하였다. 반응기내 광섬유를 골고루 분산시키고 여러 기하학적 형태에 대한 실험을 위해 반응기 직경과 동일한 스테인레스판에 지름 1 mm 구멍을 뚫어 광섬유를 장착하여 반응기 외부에 설치된 광원과 연결하여 반응기내로 빛을 전송하였다.

기체 공급은 세 개의 mass flow controller (Unit Instrument Inc., Model UFC-8100)를 설치하여 순수한 황화수소, 이산화탄소 및 질소로 충전된 각각의 표준가스 cylinder들로부터 혼합가스를 조성하여 공급하였다. 세균의 성장에 따라 황화수소의 처리능력은 증가하므로 측정지점의 유입유량은 유입속도와 유출 후 처리량을 계산하여 세균농도에 대한 상대적인 처리량을 예측해 공급하였다. 반응기내 온도는 30℃, pH는 6.8-6.9로 유지시켰다.

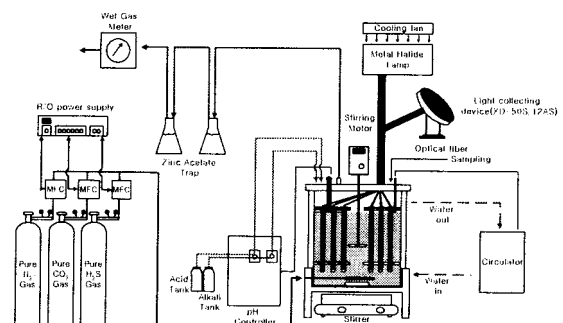


Fig. 1. Schematic diagram of a solar photobioreactor with optical-fibers inserted in glass tube.

3. 결과 및 고찰

광원에 따른 성장특성과 탈황성능을 비교하기 위해 4L 회분식 반응기내 각 광원에 대해 동일한 광도와 이에 맞는 적정 세균 농도를 접종하였으며, 황화수소의 공급속도는 세균 농도에 따라 단속적으로 증가시켜 주었다. 외부 및 내부 조사 유형 및 반응기 유형에 따라 얻은 단위세균농도 당 황화수소 처리능력을 사전에 파악한후 황화수소를 투입하였으므로, 대부분의 경우 황화수소의 처리 효율은 100%에 거의 가깝게 운전되었다 [Kim et al., 1990, 1991, 1992, 1997; Lee and Kim, 1998].

Fig. 2는 광원으로 60 W 백열등을 이용하여 반응기 외부에서 5000 lux로 조사하였을 때 성장특성을 보여준다. 이때 최대 비성장속도는 0.040 h^{-1} , 평균 탈황성능은 $0.136 (\mu\text{mol H}_2\text{S}/\text{min})/(\text{mg protein}/\text{L})$ 로 나타났다. Fig. 3은 전체소요전력 3.6 W인 384개의 LED array를 적용하였을 때의 성장특성을 보여준다. 이때 최대 비성장속도가 0.04 h^{-1} 로 나타나 백열등에 의한 일반적 평균 비성장속도 0.04 h^{-1} 과 거의 일치하여 LED 적용의 타당성을 보여주고 있다.

외부조사형 반응기의 광투과효율의 한계를 극복하기 위해 반응기 내 직경 1mm 광섬유 170가닥을 11mm 간격으로 균일하게 배치한후 외부의 400 W 메탈 할라이드등을 이용하여 반응기내에 광이 균일하게 발산하도록 하였다. 광섬유 측면에서 보다 많은

incandescent lamp (at 5,000 lux)

광량을 발산시키기 위해 광섬유 측면을 물리적으로 scratching 하여 이용하였다. 이때 평균광도는 약 $41\sim45 \mu\text{E}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ 이고, 성장특성은 Fig. 4에 나타내었다. 평균 비성장 속도는 0.015 h^{-1} , 평균 탈황성능은 $0.869 (\mu\text{mol H}_2\text{S}/\text{min})/(\text{mg protein}/\text{L})$ 으로 나타났다.

다음은 광원으로 집광장치를 통해 집광, 전광된 태양광을 이용하여 성장특성 및 처리성능을 알아보았다. 태양광을 이용할 수 없는 야간에는 태양광과 유사한 발광스펙트럼을 가지는 400W metal-halide등을 인공광원으로 이용하거나, 또한 외부로부터 광원을 완전히 차단해 비교 실험하였다(Table 1).

집광장치를 통해 전광되는 태양광의 광도는 시간에 따라 변화가 심하다. 따라서 태양광을 이용하여 실험할 경우 광섬유 측면에서 발산되는 광도를 측정하기 위해 태양광 전광 silicate 광섬유 cable과 반응기내부로 연결되는 PMMA 광섬유와의 연결장치에 별도의 PMMA 광섬유를 장착하여 주기적으로 증류수조 내에서 측정하였다. 12개의 렌즈로 집광된 태양광이 silicate형 태양광 전송 광섬유로 전광될 수 있는 $13.3 \text{ mE}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ 광속으로 이를 다시 PMMA 측면 광발산 섬유로 전송시킬 때 평균광속은 맑은날 $6 \mu\text{E}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \sim$ 흐린날 $1 \mu\text{E}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ 의 범위로 나타났으며, 인공광원을 이용하였을 때 보다 광도가 현저히 떨어짐을 알 수 있다. 태양광의 경우 입사되는 광속이 변화하기 때문에 평균광속은 시간에 따른 적분평균치로 나타내었다.

지금까지 사용된 광섬유는 측면에서 보다 많은 광량을 발산시키기 위해 섬유측면을 scratching하였기 때문에 반응기내에서 시간이 지남에 따라 그 표면에

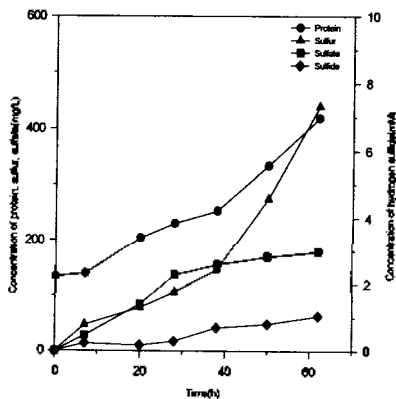


Fig. 2. Time courses of protein, sulfate, sulfur, and sulfide in the 4-L batch reactor with the light source of the

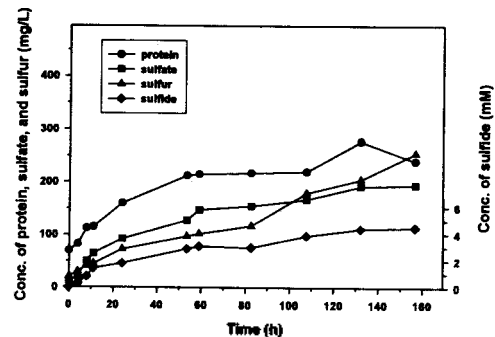
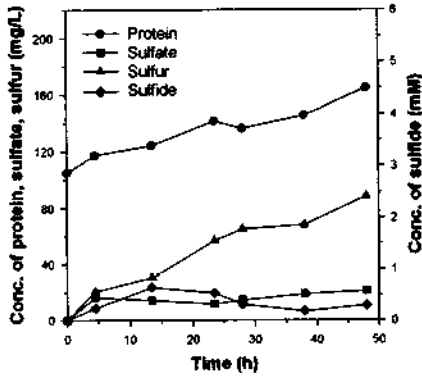


Fig. 3. Time courses of protein, sulfate, sulfur and sulfide in the 4-L batch reactor. Numbers of LED's were increased from 192 to 384



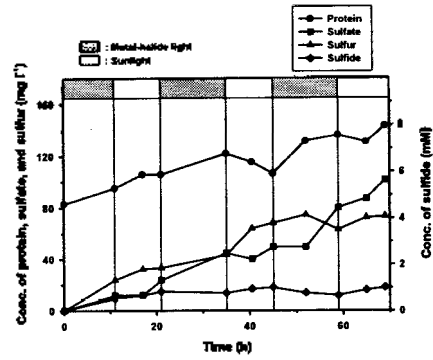
(totally 3.6 W)

Fig. 4. Time courses of protein, sulfur, sulfate and sulfide in an optical-fiber photobioreactor. Optical fibers with the diameter of 1 mm were used. Initial cell loading was 105 mg/L.

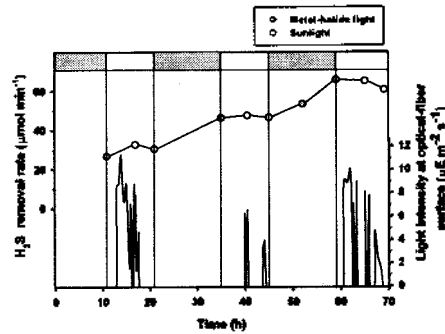
세균 및 황입자가 부착되어 발산광도가 상당히 떨어지고, 한번 사용한 광섬유는 재활용할 수 없는 단점을 가지고 있었다. 이를 보완하기 위해 여러 화학약품을 통해 클래드를 녹이거나, zeolite matrix에 은이온을 함유한 무기향균제를 광섬유표면에 입혀 세균의 부착을 방지하는 연구가 진행되었다. 그러나 이러한 처리를 한 광섬유의 측면에서 발광되는 광도는 scratching한 광섬유보다 현저히 떨어지는 결과를 가져왔다[Lee, 1998].

이러한 문제를 극복하기 위해 scratching한 광섬유를 내경 5mm pyrex glass tube내에 삽입하여 광섬유 측면에 세균과 황입자의 부착되는 것을 막고자 하였다. 또한 42개의 glass tube를 반응기내에 약 2.8cm 간격으로 일정하게 배치하여 반응기내 광도의 균일성을 유지하여, 보다 효율적으로 빛을 공급하고자 하였다. Glass tube당 4가닥의 광섬유를 삽입하여 총 168가닥을 고정하여 빛을 투과하면서 실험하였다. 168가닥의 광섬유의 조사면적은 844.5 cm²이지만, 광섬유를 내부가 공기로 차있는 glass tube내에 주입시켰기 때문에 빛의 분산효과는 더욱 향상되었다.

Fig. 5는 10 h/14 h 주기로 태양광과 인조광원을 이용하였을 때, 비교적 맑은 날이 지속된 경우로 일일별 평균 광속은 각각 6.1, 1.2, 3.4 $\mu\text{E}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ 으로 인공광원을 이용하였을 때 보다 현저히 낮은 광도를 보였다. 이 때 평균 비성장속도는 0.007 h⁻¹,



sulfur 생성속도는 4.50 mg/L · h, 평균 sulfate 농도



는 39.7 mg/L, 평균 sulfide 농도는 0.80 mM이었다.

(a)
(b)

Fig. 5. Time courses of desulfurization in the reactor(a) and variation of H₂S removal rate and light intensity at the surface of optical-fiber in the reactor(b) by alternating light sources with the cycle of 10 h sunlight (bright) and 14 h metal-halide light

시간에 따른 황화수소의 처리속도는 비교적 평균광도가 높은 첫째날의 경우 황화수소 처리속도가 27.02 $\mu\text{mol H}_2\text{S}/\text{min}$ 에서 32.87 $\mu\text{mol H}_2\text{S}/\text{min}$ 으로 소폭 증가하였으나, 태양광보다 광도가 약 10배 정도 높은 인공광원을 이용할 경우 30.7 $\mu\text{mol H}_2\text{S}/\text{min}$ 에서 46.36 $\mu\text{mol H}_2\text{S}/\text{min}$, 46.6 $\mu\text{mol H}_2\text{S}/\text{min}$ 에서 65.86 $\mu\text{mol H}_2\text{S}/\text{min}$ 으로 급격히 상승하는 결과를 가져왔고, 평균 탈황성능은 0.409 ($\mu\text{mol H}_2\text{S}/\text{min}/(\text{mg protein}/\text{L})$) 이었다.

Table 1은 전 영역에서 광을 발산하는 백열등, 할로겐등 및 에너지절약등 그리고 460 nm 부근의 광을 주로 발산하는 형광등, 460 nm 파장을 선택적으로 필터링한 광, LED₇₁₀, 그리고 메탈할라이드등 및 태양광을 직접이용한 광섬유생물반응기에 의한 탈황

Table 1. Summary of specific growth rate and H₂S removal performance with various light sources

Light Illumination System	Light Source	Specific Growth Rate ⁽¹⁾	H ₂ S Removal performance ⁽²⁾
External Illumination System	Energy-saving(60 W)	0.035	0.138
	Halogen(50 W)	0.034	0.134
	Incandescent(60 W)	0.030	0.133
	Fluorescent(17 W)	0.010	0.040
	Filtered light at 460 nm	0.003	0.027
	LED ₇₁₀	0.040	0.107
Internal Illumination System	Metal-halide(day & Night)	0.015	0.869
	Sunlight(Day) /	0.007	0.409
	Metal-halide(Night)		
	Sunlight (Day/Night)	0.002	0.283

성능을 비교분석하였다. 형광등의 경우 다른 세 광원탈황속도와 황화수소의 상대적 제거효율이 떨어질
*Unit: (1) h⁻¹, (2) (μmol/min)/(mg protein/L)

가는 둔화되고, sulfate 발생은 증가하는 양상이 나타나게 된다. 반면 내부조사형 반응기의 경우 세균농

뿐 아니라 광도가 증가함에 따라 그 차이가 커지는 원인은 크게 두 가지로 볼 수 있는데 첫째, 주파장이 460 nm인 빛의 경우 파장 특성상 세균의 대사작용에 직접 영향을 미치지 보다는 효소의 활성화, 유전자의 전사에 영향을 미치는 것으로 알려졌다. 본 실험

도 증가에 따라 역시 침투거리가 짧아지나 배양액내 균일하게 설치된 광섬유로 인해 그 정도는 외부조사형의 경우보다 낮기 때문에 처리성능이 향상할 수 있다.

에 사용된 균주인 *C. thiosulfatophilum*의 경우 H₂S를 전자 공여체로 이용하여 세포외에서 유리유황이 축적되는 대사과정을 가지는 green sulfur bacteria로 주파장인 460 nm인 빛의 경우 특성상 H₂S의 처리공정에 효율이 떨어진다고 볼 수 있다. 두번째로 광원에 따른 반응기내로의 투과특성 차이에 기인한다고 볼 수 있다. 형광등의 경우 다른 세 광원에 비해 반응기내 광의 투과효율이 떨어지며 특히 반응기내 세균과 황 농도가 증가함에 따른 탁도의 증가시 광의 감소정도가 다른 세 광원에 비해 급격히 떨어짐으로 인해 이와 같은 결과를 나타낸다고 볼 수 있다. 한편 460 nm band filter를 이용한 경우 최대 비성장속도와 탈황능력은 0.003h⁻¹, 0.027(μmol H₂S/min)/(mg-protein/L)로 나타났다.

태양광을 이용할 경우 태양광이 시간에 따라 광도가 변하므로 태양광 자동 집광 시스템을 통해 전광되는 광도를 시간에 따라 적분 평균한 결과 집광렌즈 부족으로 인해 metal-halide등을 이용할 때의 약 1/10인 4.5 μE/m²·s를 나타내었다. 또한 태양광을 광원으로 사용할 경우 태양광의 시간대별, 일일별 변화에 따라 탈황효율이 변화하지만 평균 0.30 (μmol/min)/(mg protein/L)를 보여 인공광원을 사용할 경우의 약 35%를 얻을 수 있었다. 일몰후 태양광이 없을 경우 광원이 있을 때의 약 40~60 %의 탈황효율을 보였다. 따라서 일몰 후 보조광원에 의해 광합성 능력을 증대시킬 필요가 있다.

4. 결 론

평균광도를 비교해 보면 내부조사형 반응기가 가장 낮은 값을 보이지만 처리성능은 6배 이상의 차이를 보이고 있다. 그 이유로는 외부조사형 반응기의 경우 세균농도가 증가함에 따라 빛의 침투거리가 급격히 짧아져 빛을 충분히 받지 못하는 세균이 늘어나게 된다. 따라서 시간이 지날수록 처리성능의 증

*C. thiosulfatophilum*의 배양액내 intact cell이 460 nm 및 760 nm 주변의 파장에서 빛을 흡수하는 점에 착안하여 이에 맞는 빛만을 발산시키는 광원인 LED₇₁₀를 적용하였다. 그 결과 백열등을 사용할 경우 1 mmol H₂S/L·h 산화처리에 약 750 W 가 필요한데 비해 8.3 W 만 필요해 약 99 %의 light energy를 절감할 수 있었다. 이는 광합성 세균 및 조류를

이용한 여러 가지의 생물반응기에 항상 야기되어온 광에너지 문제에 혁신적인 대안으로 제시될 수 있을 것이다.

생물학적 탈황공정에 소요되는 광에너지를 절감하기 위해 최적광원과 광의 감소를 줄이기 위해 광의 조사특성을 개선한 반응기를 설계하여 생물학적 탈황공정에 적용성을 알아보았다. 생물학적 탈황공정시 460 nm 부근의 광의 경우 광의 파장특성과 투과특성으로 인해 비효율적임을 알 수 있었으며 적정 세균농도에 대한 760 nm 부근의 광의 적절한 조사가 가능하다면 탈황공정에 소요되는 광에너지를 크게 줄일 수 있을 것이다.

또한 생물학적 탈황공정에서 반응기내로 광의 효율적인 전달의 어려움이 큰 단점으로 제기되고 있어 이를 해결하기 위해 광섬유를 반응기 내부에 설치하여 광의 손실을 크게 줄여 세균의 광 이용효율을 크게 늘릴 수 있는 15-L 규모의 광섬유 생물반응기를 제작하였다. 이를 이용하여 일반적인 광생물반응기를 사용했을 경우보다 탈황성능을 최대 6배 정도 향상시킬 수 있었다.

태양광을 광원으로 사용할 경우 태양광의 시간대별, 일일별 변화에 따라 탈황효율이 변화하지만 평균 0.30 ($\mu\text{mole}/\text{min}/(\text{mg protein}/\text{L})$)을 보여 인공광원을 사용할 경우의 약 35%를 얻을 수 있었다. 일몰후 태양광이 없을 경우 광원이 있을 때의 약 40~60%의 탈황 효율을 보였다. 따라서 일몰후 보조광원에 의해 광합성 능력을 증대시킬 필요가 있었다. 앞으로 집광장치를 확대하여 이러한 광부족 현상을 해결해야 할 것이다.

참 고 문 헌

- Cork, D. J., R. Garunas, and A. Sajjad (1983), *Chlorobium limicola* forma *thiosulfatophilum*: Biocatalyst in the production of sulfur and organic carbon from a gas stream containing H_2S and CO_2 . *Appl. Environ. Microbiol.*, **45**, 913-918.
- Kwang-Hee Lee and Byung-Woo Kim, *Biotechnology Letters*, **20**(5), 525-529 (1998)
- Kim, B. W., Kim, I. K. and Chang, H. N.: Bioconversion of hydrogen sulfide by free and immobilized cells of *Chlorobium thiosulfatophilum*, *Biotechnol. Lett.*, **12**, 381-386(1990)
- Kim, B. W., Kim, E. H., Chang, H. N.: *Biotech Tech*, **5**, 343-348(1991)
- Kim, B. W., Chang, H. N., Kim, I. K. and Lee, K. S.: Growth kinetics of the photosynthetic bacterium *Chlorobium thiosulfatophilum* in a fed-batch reactor, *Biotech Bioeng.* **40**, 583-592(1992)
- Kim, B. W., Chang, K. P. and Chang, H. N. : Effects of light sources on the microbiological desulfurization in a photobioreactor, *Bioprocess Engineering*, **17**(6), 343-348(1997)
- Matsunaga, T., Takeyama, H., Sudo, H., Oyama, N., Ariura, S., Takano, H., Hirano, M., Burgess, J. G., Sode, K. and Nakamura, N. : Glutamate production from CO_2 by marine Cyanobacterium *Synechococcus* sp. using a novel biosolar reactor employing light-diffusing optical fibers, *Appl. Biochem. Biotech.*, **28/29**, 157- 167(1991)
- Mori, K.: Photoautotrophic bioreactor using visible solar rays condensed by fresnel lenses and transmitted through optical fibers, *Biotech Bioeng. Symp.*, **15**, 331-344(1985)
- Mori, K., Ohya, H., Matsumoto, K., Furuune, H., Isozaki, K., and Siekmeier, P.: Design for a bioreactor with sunlight supply and operations systems for use in the space environment, *adv. Space Res.* **9**(8), (8)161-168(1989)
- Ogbonna, J. C., Yada, H. and Tanaka, H.: Light supply coefficient: A new engineering parameter for photobioreactor design, *J. Ferment. Bioeng.*, **80**(4), 369-376 (1995)