

## Acidithiobacillus ferrooxidans를 고정화한 생물반응기와 흡수탑을 이용한 고농도 황화수소 제거

류희욱 · 이내윤<sup>1</sup> · 조경숙<sup>1\*</sup>

숭실대학교 환경 · 화학공학과, <sup>1</sup>이화여자대학교 환경학과

**Removal of High Strength Hydrogen Sulfide Gas using a Bioreactor Immobilized with Acidithiobacillus ferrooxidans and a Chemical Absorption Scrubber.** Ryu, Hee Wook, Nae Yoon Lee<sup>1</sup>, and Kyung-Suk Cho<sup>1</sup>. Department of Chemical and Environmental Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea, <sup>1</sup>Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea – To treat a waste gas containing a high strength H<sub>2</sub>S, the two-stages microbial desulfurization process that consisted of a bioreactor immobilized with *Acidithiobacillus ferrooxidans* and a chemical absorption scrubber has was proposed. After 4 times repeat of batch cultures, the immobilized bioreactor has been stabilized and the rate of iron oxidation reached 0.89 kg · m<sup>-3</sup> · h<sup>-1</sup> at steady state. The two-stages microbial desulfurization process was able to be operated for a long term over 54 days. The removal efficiencies of H<sub>2</sub>S were 97-99% at a space velocity of 70 h<sup>-1</sup> and a inlet concentration of 37,000 ppmv. The maximum elimination capacity of H<sub>2</sub>S was approximately 3.3 kg S · m<sup>-3</sup> · h<sup>-1</sup>. In the bioractor, the concentrations of the Fe<sup>3+</sup> and the immobilized cell were constantly maintained during the desulfurization.

**Key words:** Microbial desulfurization process, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, hydrogen sulfide, immobilized bioreactor

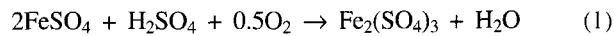
H<sub>2</sub>S는 천연가스 및 정유와 석유화학공장의 탈황공정, 코크스의 제조과정 등에서 고농도로 배출된다. 특히, 원유와 천연가스 중에 포함된 황화합물들은 수첨탈황 공정에 의해서 H<sub>2</sub>S 가스로 전환되어 방출되기 때문에 수만 ppmv의 매우 높은 농도로 배출된다[8]. 또한, 제지공장, 피혁공장, 하수처리장, 분뇨처리장 등 각종 산업장과 환경기초시설로부터도 H<sub>2</sub>S는 대량 배출되고 있다[3, 9, 10].

H<sub>2</sub>S를 제거하기 위해 다양한 종류의 물리 · 화학적 방법들이 사용되고 있으나, 대부분의 물리 · 화학적 H<sub>2</sub>S 제거공정은 고온 · 고압에서 운전되므로 장치 및 운전비용이 많이 요구되며, 2차 오염물질인 아황산 가스와 폐촉매와 같은 폐기물들이 대량으로 발생된다[4]. 이러한 문제점들을 극복하기 위해서는 H<sub>2</sub>S의 제거효율이 우수하고, 2차 오염물질의 발생이 거의 없는 고효율 저비용의 새로운 청정기술의 개발이 필요하다.

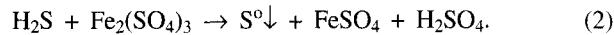
비교적 저렴한 비용으로 고농도 H<sub>2</sub>S를 효율적으로 처리 가능한 기술로 “화학 · 생물 복합반응을 이용한 고농도 황화수소 제거 기술”을 고려할 수 있다[5, 8, 12]. 이 기술의 원리는 (1) 미생물의 대사부산물인 산화철이 촉매로 작용하여 H<sub>2</sub>S를 elemental sulfur(유리황)로 제거하는 화학적 촉매반응

과, (2) 철산화 세균인 *Acidithiobacillus ferrooxidans*를 이용하여 사용된 촉매(환원촉매형)를 재산화시켜 촉매(산화촉매형)로 재생시키는 생물반응을 이용하는 고농도 H<sub>2</sub>S를 처리하는 것이다[6].

화학 · 생물 복합반응을 이용한 H<sub>2</sub>S의 제거 기작은 아래와 같은 일련의 생물학적 반응과 화학적 반응(철촉매 반응)에 의해서 진행된다. 우선, 미생물의 에너지원인 ferrous iron(Fe<sup>2+</sup>)은 *A. ferrooxidans*의 직접적인 산화반응(생물학적 반응)에 의해서 ferric iron(Fe<sup>3+</sup>)으로 산화된다.



대사산물인 Fe<sup>3+</sup>은 강력한 산화제로 H<sub>2</sub>S와 반응하여 자신은 Fe<sup>2+</sup>로 환원되면서 H<sub>2</sub>S를 유리황(S<sup>0</sup>)으로 산화시키는 화학촉매로 작용한다.



위 화학반응에서 생성된 Fe<sup>2+</sup>은 다시 *A. ferrooxidans*의 에너지원으로 이용되어 Fe<sup>3+</sup>로 재 산화되므로 철산화 세균인 *A. ferrooxidans*가 촉매의 재생 역할을 수행한다. 특히, 독립 영양 세균인 *A. ferrooxidans*는 1.5-3.0의 낮은 pH에서 자라는 호산성 세균으로  $\text{FeSO}_4$ 를 에너지원으로 사용하는 철산화세균이므로 다른 미생물에 의한 오염 문제가 거의 없어 멀

\*Corresponding author  
Tel: 82-2-3277-2393, Fax: 82-2-3277-3275  
E-mail: kscho@ewha.ac.kr

균작업이 필요 없다[1, 7, 8, 11].

이러한, 화학 · 생물 복합반응을 이용한 고농도 황화수소 제거 기술은 폐가스와 미생물이 직접 접촉하지 않기 때문에 폐가스 중에 함유된 독성물질에 의한 미생물의 저해작용 없이 다양한 성상의 오염가스의 처리가 가능한 장점이 있다. 또한, 폐가스 중에 CO<sub>2</sub>가 함유되어도 H<sub>2</sub>S에 대한 반응 선택성이 높고, 고농도의 H<sub>2</sub>S를 포함하는 폐가스 뿐만 아니라 저농도의 H<sub>2</sub>S를 포함하는 경우에도 99.9%까지 처리가 가능하여 tail gas의 발생이 거의 없다는 점이다[6, 8]. 일반적인 화학촉매를 이용하는 탈황설비의 경우 고온 · 고압에서 진행되기 때문에 투자비와 조업비가 많이 소요되는데 비하여, 본 기술은 상온 · 상압하에서 진행되기 때문에 장치가 단순하고 저에너지 소비형 공정이다. 특히, 화학촉매의 경우 촉매의 수명이 다할 경우 새로운 촉매로 교환해주거나 촉매를 재생하는 별도의 공정이 필요하지만, 본 기술은 *A. ferrooxidans*에 의해 사용된 촉매를 재생시키므로 반영구적으로 사용이 가능하다.

그런데, 화학 · 생물 복합반응을 이용한 고농도 황화수소 제거 기술을 개발하는데 있어, *A. ferrooxidans*에 의한 생물학적인 촉매재생반응이 철촉매에 의해 황화수소가 산화되는 화학반응속도에 비해 속도가 느리기 때문에 전체반응속도를 결정하는 율속단계로 작용하므로, *A. ferrooxidans*에 의한 철촉매 재생속도가 공정의 비용을 결정하는 주된 요인이다. 그러므로, 생물반응기에서 철촉매의 재생 속도를 높이기 위해서는 세균의 농도를 높게 유지할 수 있는 *A. ferrooxidans*의 고농도 배양 기술이 필요하다[1, 6-8]. 따라서, 본 연구에서는 *A. ferrooxidans*를 고농도로 배양하기 위해 다공성 ceramic 담체에 *A. ferrooxidans*를 고정화한 생물반응기를 개발하여, 생물반응기에서 *A. ferrooxidans*에 의한 철산화 특성을 조사하였다. 또한, 이 생물반응기와 H<sub>2</sub>S 흡수탑을 연계하여 화학 · 생물 복합반응에 의한 고농도 H<sub>2</sub>S 제거 특성을 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 균주 및 배지조성

본 연구에서 사용한 철산화세균은 *A. ferrooxidans*(ATCC 19859)이고, 9 K 배지를 사용하여 균을 배양하였다[11]. 9 K 배지의 조성은 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3.0 g/L, KCl 0.1 g/L, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.5 g/L, MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 0.5 g/L, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.01 g/L, FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 45 g/L이다. *A. ferrooxidans*의 최적성장을 위한 pH는 1.8~2.0이므로, 9 K 배지를 제조한 후 배지 1 L 당 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 원액(순도 98%)을 약 1 mL 첨가하여 배지의 pH를 2.0으로 조절하였다. 산기석으로 공기를 9 K 배지에 주입해주면서 *A. ferrooxidans*를 30°C에서 배양하였으며, 배양액 중의 Fe<sup>2+</sup>의 농도가 0.5 g/L 이하로 감소하면, 배양액을 8,000 rpm에서 20분간 원심분리하여 균체를 회수하였다. 이렇게 회수한 균

체을 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O를 넣지 않은 9 K 무기염 배지에 혼탁하여, 이 균체농축액을 생물반응기 실험의 접종원으로 사용하였다.

### 2단계 생물탈황 반응기를 이용한 탈황실험

본 연구에서 사용한 화학 · 생물 복합 탈황반응기는 *A. ferrooxidans* 고정화 생물반응기(직경 150 × 높이 600 mm, draft tube 직경 350 × 높이 420 mm)와 H<sub>2</sub>S를 화학적으로 산화 처리하는 흡수탑 반응기(직경 95 × 높이 950 mm)로 구성되어 있다(Fig. 1). 두 반응기와 생물반응기 안에 설치한 draft tube는 모두 아크릴 수지로 제작하였다. 생물반응기에 충전한 고정화 담체는 다공성 세력막을 사용하였으며, 담체의 충전높이는 190 mm이고, 담체 고정층과 배양액을 포함한 working 부피는 6.7 L 이었다. 흡수탑은 직경이 6 mm인 유리구슬을 높이 700 mm까지 충전시켜 반응액과 H<sub>2</sub>S의 접촉이 용이하도록 하였다.

생물반응기에서 *A. ferrooxidans* 고정화는 다음 단계를 거쳐 준비하였다. 생물반응기에 9 K 배지를 5 L 채운 후, 상기에 기술한 방법으로 준비한 *A. ferrooxidans* 균체 농축액을 100 mL 접종한 후 반복 회분식 배양을 수행하였다. 생물반응기에 주입되는 공기의 양은 1 vvm이었고, 상온에서 배양하였다. 배지의 Fe<sup>2+</sup>이 거의 대부분 Fe<sup>3+</sup>로 산화되어 배양액의 색이 붉어지면 새 9 K 배지로 교환하여 배양하였다. 반복 회분식 배양을 25회 동안 수행하면서 철산화 속도를 측정하여 고정화 생물반응기의 안정성을 평가하였다. 생물반응기의 철산화능이 정상상태에 도달한 후에 철산화 배양액을 흡수탑에 채우고 황화수소 제거 실험을 수행하였다. 즉, 생물반응기에서 생산된 Fe<sup>3+</sup>이 주성분인 산화액(철촉매액)을 pump를 사용하여 흡수탑에 주입하였고, 흡수탑으로 유입된

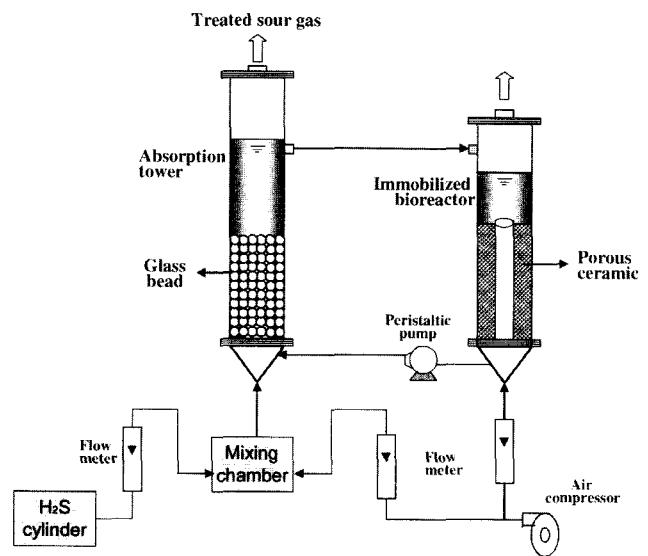


Fig. 1. Schematic diagram of two-stages biodesulfurization reactor.

산화액 중의  $\text{Fe}^{3+}$ 과  $\text{H}_2\text{S}$ 가 화학적으로 반응하여  $\text{Fe}^{3+}$ 은  $\text{Fe}^{2+}$ 로 환원되면서  $\text{H}_2\text{S}$ 는  $\text{S}^0$ 로 산화되도록 하였다. 흡수탑에서 사용된 반응액은 다시 생물반응기로 유입되어 *A. ferrooxidans*에 의해  $\text{Fe}^{2+}$ 이  $\text{Fe}^{3+}$ 로 재생되어 흡수탑으로 재유입되는 연속 공정을 운전하였다.

흡수탑에서의  $\text{H}_2\text{S}$  제거 특성 및 성능을 평가하기 위하여  $\text{H}_2\text{S}$  가스의 유입속도를  $70 \text{ h}^{-1}$ 로 일정하게 유지시킨 상태에서  $\text{H}_2\text{S}$  입구농도를 200-40,000 ppmv의 범위에서 단계적으로 변화시켰다. 흡수탑의 탈황성능은 입구와 출구에서의 황화수소 농도를 측정하여 평가하였는데, gas tight syringe를 사용하여 시료가스를 포집하여 가스크로마토그래피를 이용하여  $\text{H}_2\text{S}$  농도를 분석하였다. 또한, 흡수탑에서 탈황이 진행되는 동안 생물반응기에 의한 철촉매의 재생능과 pH 변화 등을 측정하였다. 장기간 조업하는 동안 생물반응기에서의 고정화된 *A. ferrooxidans*의 농도변화를 관찰하기 위하여 배양 16, 32, 54일에 담체를 채취하여 단위 담체 중량당 단백질 농도를 측정하였다.

### 분석방법

철분석은  $\text{Fe}^{2+}$ 과 *o*-phenanthroline<sup>o</sup> 반응하여 발색하는 원리를 이용하여 spectrophotometer를 이용하여 510 nm 파장에서 측정하였다[11]. 총 철농도는 강력한 환원제인 10% hydroxylamine hydrochloride를 첨가하여  $\text{Fe}^{3+}$ 을  $\text{Fe}^{2+}$ 로 환원시켜 측정하였고, 총 철농도에서  $\text{Fe}^{2+}$  농도를 뺀 것을  $\text{Fe}^{3+}$  농도로 계산하였다.

고정화 생물반응기로부터 채취한 담체 시료에 2N NaOH 용액을 첨가하고 100°C의 끓는 물에서 약 60분간 중탕 처리한 후 원심분리하여 얻은 상등액 중의 단백질 농도를 Bradford방법을 이용하여 측정하였다[11].

$\text{H}_2\text{S}$  농도는 HP-1(0.25 mm ID × 30 mL, Quadrex Co, USA) 컬럼과 FPD 검출기(Flame photometric detector)가 장착된 가스 크로마토그래피(HP 5890 Plus II, USA)를 이용하여 분석하였다. 오븐, 주입기 및 검출기의 온도는 각각 35, 100, 200°C로 설정하였다. 표준가스의 검량선은 permeator PD-13, Gastec, Japan)에서 permeation tube P-4를 30°C에서 휘발시켜 제조한  $\text{H}_2\text{S}$  표준가스를 이용하여 작성하였다[2].

### 결과 및 고찰

#### 고정화 생물반응기에서의 철산화특성

고정화 생물반응기에 충전된 다공성 세라믹 담체에 *A. ferrooxidans*를 고정화하기 위하여 반복 회분식 배양을 약 18일간 수행하였다. 배양액의 색깔이 붉어지고 배지중의  $\text{Fe}^{2+}$ 의 대부분이 산화되면 새 배지로 교환해 주었다. 첫 번째 회분식 배양에서 9 K 배지에 함유된 9 g/L의  $\text{Fe}^{2+}$ 을 완전히 산화시키는데 약 50시간이 소요되었으나, 배양횟수가 증가

함에 따라  $\text{Fe}^{2+}$ 의  $\text{Fe}^{3+}$ 로 완전 산화에 소요되는 시간은 점점 단축되었다. 4회 이상 회분식 배양 후에는 배지중의  $\text{Fe}^{2+}$ 의 대부분이 약 10-12시간 내에  $\text{Fe}^{3+}$ 로 완전 산화되어 정상 상태에 도달하게 되었다(Fig. 2). 반복 회분식 배양은 18일 동안 총 25회 수행하여 생물반응기를 안정화 시켰으며, 고정화 담체에 *A. ferrooxidans*를 고정화 시켰다.

정상상태에 도달한 고정화 생물반응기에서 *A. ferrooxidans*의 철산화특성을 Fig. 3에 도시하였다. 약 10~11시간 정도 경과한 후에는 *A. ferrooxidans*에 의해  $\text{Fe}^{2+}$ 이  $\text{Fe}^{3+}$ 로 완전히 산화되는 것을 확인할 수 있었고,  $\text{Fe}^{2+}$  농도의 감소에 비례하여  $\text{Fe}^{3+}$ 이 증가함을 알 수 있었다. 반응기간 동안 배지의 pH는 큰 변화 없이 1.5~2정도를 유지하였으며, 배양액 내에서 진행되는 산화반응으로 인하여 산화환원전위를 나타내는 ORP(oxido-redox potential)값은 초기의 380 mV에서 600mV까지 증가함을 볼 수 있었다. 정상상태에서 회분식 배양을 3회 수행하여 구한 평균 철산화 속도는  $0.89 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  이었다.

#### 2단계 고정화 생물반응기에서의 $\text{H}_2\text{S}$ 제거특성

고정화 생물반응기의 철산화능이 정상상태에 도달한 후 Fig. 1과 같이 생물반응기와 황화수소 제거용 흡수탑을 연계하여 생물반응기의 철산화(철 촉매재생능)과 흡수탑에 의한 황화수소의 탈황 특성을 조사하였다. 생물반응기에서 생성된  $\text{Fe}^{3+}$  용액을 흡수탑에 일정한 속도로 주입하여 황화수소를 함유한 가스와 접촉시켜  $\text{Fe}^{3+}$ 을  $\text{Fe}^{2+}$ 로 환원시키고 황화수소를 유리왕으로 산화시키는 반응이 일어난다. 흡수탑에서 생성된  $\text{Fe}^{2+}$  용액을 생물반응기에 보내어 *A. ferrooxidans*에 의해  $\text{H}_2\text{S}$ 와 반응할 수 있는  $\text{Fe}^{3+}$ 을 재생시키도록 하였다. 이때, 흡수탑에서의 시간별로 유입된  $\text{H}_2\text{S}$ 의 농도에 따른  $\text{H}_2\text{S}$  제거특성을 Fig. 4에 도시하였다.  $\text{H}_2\text{S}$ 의 유입농도를 처음 200 ppmv에서 시작하여 단계적으로 500

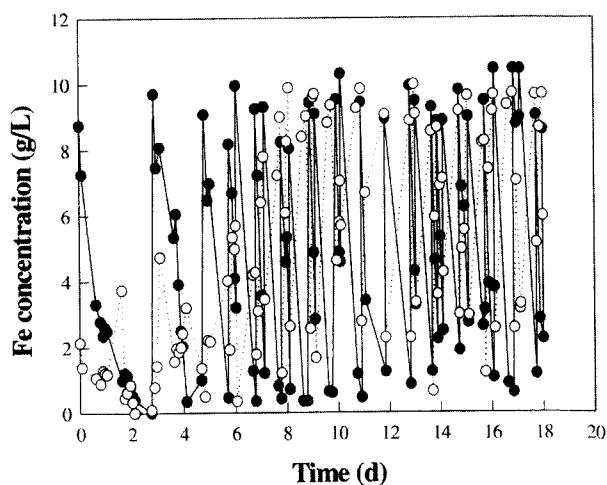


Fig. 2. Time profiles of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  concentrations in the immobilized bioreactor. ●,  $\text{Fe}^{2+}$ ; ○,  $\text{Fe}^{3+}$ .

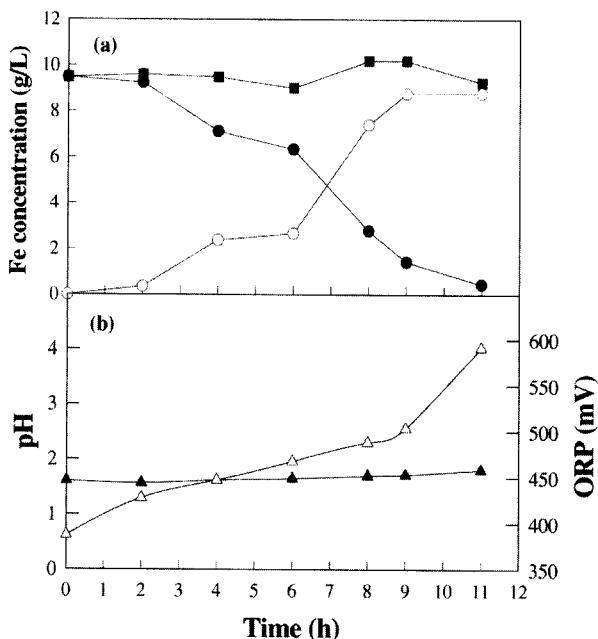


Fig. 3.  $\text{Fe}^{2+}$  oxidation and pH/ORP changes in the immobilized bioreactor. ●,  $\text{Fe}^{2+}$ ; ○,  $\text{Fe}^{3+}$ ; ■, Total Fe; ▲, pH; △, ORP.

ppmv씩 증가시켜 약 17일 후에는 3,000 ppmv까지 증가시켰다. 3,000 ppmv까지 황화수소의 탈황효율은 약 98-99%로 매우 우수하였다. 또한, 황화수소의 유입농도를 1,000 ppmv씩 증가시켜 14,000 ppmv까지  $\text{H}_2\text{S}$ 의 농도를 증가시켰음에도 불구하고 제거효율은 98-99%로 여전히 높게 유지되었다. 조업 50일째부터는  $\text{H}_2\text{S}$ 의 농도를 5,000 ppmv씩 증가시켰는데, 유입농도가 35,000 ppmv되자 배출농도가 약 1,000 ppmv 이상이 검출되기 시작하였다.  $\text{H}_2\text{S}$ 가 37,000 ppmv으로 유입될 때까지만 해도 제거효율은 97%로 상당히 높은 편이었으나,  $\text{H}_2\text{S}$ 가 40,000 ppmv으로 증가하자 제거효율은 77%로 급격하게 감소하였다(Fig. 4b). 한편, 황화수소 산화물이 유리황 입자가 흡수탑에 생성되어 축적되므로 장기간 운전시 유리황 입자에 의한 흡수탑 막힘 문제가 발생할 것으로 예상되므로, 이에 대한 방지기술 개발이 향후 필요하다.

흡수탑에서  $\text{H}_2\text{S}$ 와 화학반응하여 생성된  $\text{Fe}^{2+}$ 을 생물반응기에서 *A. ferrooxidans*에 의해  $\text{Fe}^{3+}$ 으로 촉매를 재생시키는 과정에서 철농도의 변화 pH 변화를 Fig. 5에 도시하였다. 조업 4-10일 사이의 불안정 상태를 제외하고는 생물반응기에서의  $\text{Fe}^{3+}$ 와  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 농도는 각각 6-11 g/L와 2.5 g/L 이하로 일정하게 유지되었다. 다만,  $\text{H}_2\text{S}$ 의 유입농도를 급격하게 증가시킨 조업 50-53일에서는  $\text{Fe}^{3+}$ 의 농도가 급격하게 감소하고  $\text{Fe}^{2+}$ 의 농도가 급격하게 증가하였다. 이러한 현상은 흡수탑으로 유입되는  $\text{H}_2\text{S}$  gas의 부하량이 생물반응기의  $\text{Fe}^{3+}$  이온의 재생능력을 초과하여 유입되기 때문이다. Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 황화수소를 제거하는 동안 황

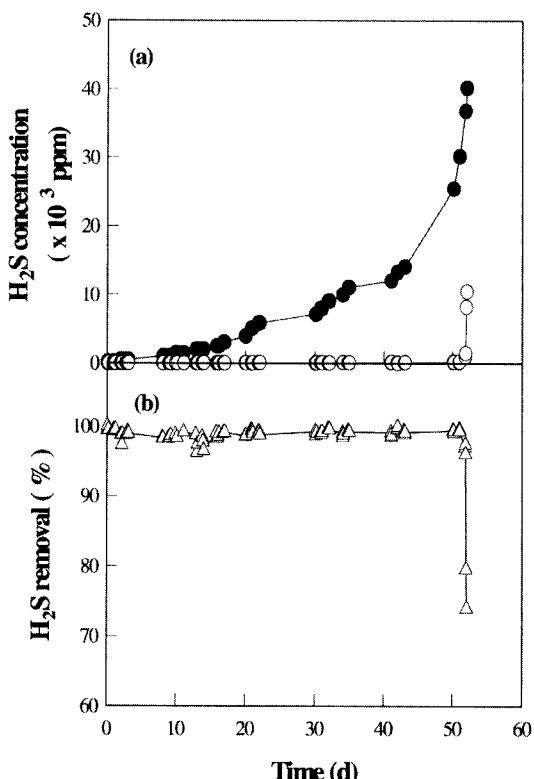


Fig. 4. Time profiles of inlet/outlet  $\text{H}_2\text{S}$  concentrations and removal efficiencies in the absorption tower. ●, inlet  $\text{H}_2\text{S}$ ; ○, outlet  $\text{H}_2\text{S}$ ; △,  $\text{H}_2\text{S}$  removal efficiency.

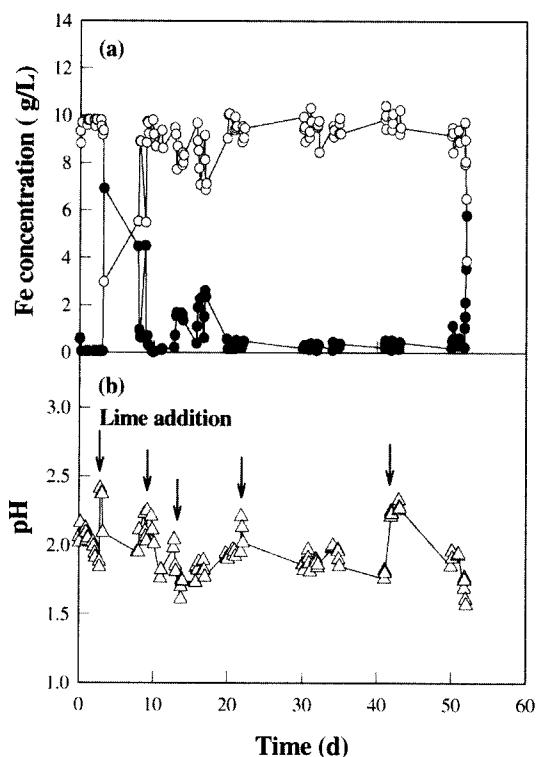


Fig. 5. Time profiles of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  concentrations and pH in the immobilized bioreactor. ●,  $\text{Fe}^{2+}$ ; ○,  $\text{Fe}^{3+}$ .

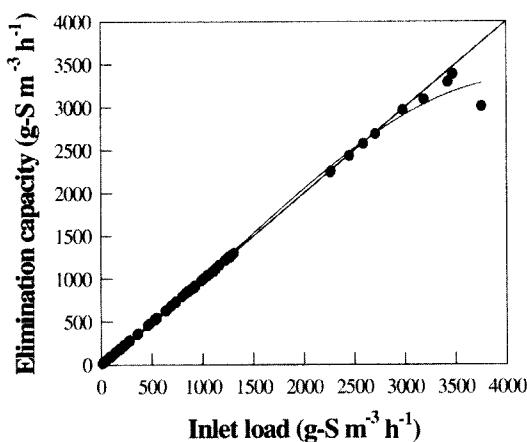


Fig. 6. Removal capacities of  $\text{H}_2\text{S}$  in the absorption tower.

황화수소와  $\text{Fe}^{3+}$ 가 반응하여 생성되는 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )에 의해 배지의 pH가 저하되는 것을 관찰할 수 있었다[6-8]. 배양액의 pH 저하를 방지하기 위하여 소량의 lime을 pH가 저하될 경우 간헐적으로 첨가해줌으로써 pH 저하를 방지할 수 있었다. 장기간 조업하는 동안에도 배양액의 pH는 소량의 lime을 첨가해줌으로써 큰 변화 없이 1.5-2.5 영역에서 유지가 가능하였다. 비록 lime 첨가에 의해 철촉매 일부가 침전되는 문제가 있지만, 황화수소의 반응 부산물들이 *A. ferrooxidans*의 활성에 영향을 미칠 경우에는 소량의 lime을 첨가함으로써 장기간 안정적으로 생물반응기의 조업이 가능하게 할 수 있었다.

$\text{H}_2\text{S}$ 의 유입 부하량에 따른 반응기의 제거용량을 Fig. 6에 도시하였다. 유입 부하량이  $3.2 \text{ kg S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 정도까지도 97%의 높은 제거효율을 보였고, 부하량이  $3.3 \text{ kg S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 를 초과함에 따라 제거효율은 급격하게 감소하였다. 2단계 고정화 생물반응계의  $\text{H}_2\text{S}$  임계 부하량은 대략  $3.3 \text{ kg S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 정도임을 알 수 있었다.

한편, 장기 조업하는 동안 생물반응기에 충전된 고정화 담체의 미생물 고정화량을 조업 16일, 32일, 그리고 실험이 종결된 후인 54일에 담체를 채취하여 고정화된 균주의 단백질 분석하였다. 담체의 1g의 단위건조중량 당 고정화된 단백질의 양은 각각 0.11, 0.14, 및 0.12 mg으로 큰 변화 없이 일정하게 유지되었다. 고정화 담체의 밀도는 0.56 mg/mL이고 충전 부피 4.0 L이므로, 생물반응기 전체에 고정화된 단백질의 양은 각각 240-310 mg으로 거의 일정하게 유지되었다.

본 연구에서는 생물반응과 화학반응을 연계한 hybrid 반응기를 이용하여 고농도 황화수소 제거 효율을 조사한 결과, 생물 반응기 담체에 고정된 철산화세균 *A. ferrooxidans*의 biomass는 240-310 mg-protein이고, 평균 철촉매 산화 속도는  $0.89 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  이었다. 또한, 흡수탑에서 황화수소 유입 부하량이  $3.2 \text{ kg S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  이하의 조건에서는 97% 이상의 높은 황화수소 제거효율을 얻을 수 있었다.

## 요약

고농도의 황화수소 가스를 제거하기 위하여 철촉매인  $\text{Fe}^{3+}$ 을 생산할 수 있는 철산화 세균 *A. ferrooxidans*를 다공성 세라믹 담체에 고정화한 생물반응기와 황화수소가  $\text{Fe}^{3+}$ 와 화학반응에 의해 elemental sulfur로 제거되는 흡수탑 반응기로 구성된 2단계 생물학적 탈황공정을 연구하였다. 생물반응기는 4회 이상의 반복 회분식 배양을 통해 안정화 되었고, 정상상태에서의 평균 철산화 속도는  $0.89 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$  이었다. 2단계 생물 탈황공정은 약 54일 동안 장기간 성공적으로 조업이 가능하였다. 흡수탑 반응기에서는 공간속도를  $70 \text{ h}^{-1}$ 의 조건 하에서 37,000 ppm의 고농도  $\text{H}_2\text{S}$ 까지도 97-99% 이상의 높은 제거효율을 얻을 수 있었고,  $\text{H}_2\text{S}$  제거 임계 부하량은  $3.3 \text{ kg S} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 로 우수하였다. 장기간 조업하는 동안 고정화 세포의 농도는 일정하게 유지되었다.

## 감사의 글

이 연구는 2004년도 숭실대학교 교내연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

- Barron, J. L. and D. R. Leuking. 1988. Growth and maintenance of *Thiobacillus ferrooxidans* cells. *Appl. Environ. Microbiol.* **54**: 3101-3106.
- Cho, K. S., H. W. Ryu, and N. Y. Lee. 2000. Biological deodorization of hydrogen sulfide using porous lava as a carrier of *Thiobacillus thiooxidans*. *J. Biosci. Bioeng.* **90**: 25-31.
- Cho, K.S., M. Hirai, and M. Shoda. 1992. Enhanced removal efficiency of malodorous gases in a pilot-scale peat biofilter inoculated with *Thiobacillus thioparus* DW44. *J. Ferment. Bioeng.* **73**: 46-50.
- Dalai, A.K., A. Majumdar, and E.L. Tollefson. 1999. Low Temperature catalytic oxidation of hydrogen sulfide in sour produced wastewater using activated carbon catalysts. *Environ. Sci. Technol.* **33**: 2241-2246.
- Gadre, R.V. 1989. Removal of hydrogen sulfide from biogas by chemoautotrophic fixed-film bioreactor. *Biotechnol. Bioeng.* **34**: 410-414.
- Halfmeier, H., W. Schafer-Treffendorf, and M. Reuss. 1993. Potential of *Thiobacillus ferrooxidans* for waste gas purification. Part 1. Kinetics of continuous ferrous iron oxidation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **40**: 416-420.
- Jensen, A.B. and C. Webb. 1995. Ferrous sulfate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans*: A review. *Pro. Biochem.* **30**: 225-236.
- Jensen, A.B. and C. Webb. 1995. Treatment of  $\text{H}_2\text{S}$ -containing gases: A review of microbiological alternatives. *Enz. Micro. Technol.* **17**: 2-10.
- Park S.J., H.J. Oh, and O. Seishi. 1992. The characteristic of

- odor emitted from sewage and nightsoil treatment plants in Korea. *J. Odor Res. Eng.* **24**: 52-55.
10. Park, S.J., K.S. Cho, M. Hirai, and M. Shoda. 1993. Removability of malodorous gases from a night soil treatment plant by a pilot-scale peat biofilter inoculated with *Thiobacillus thioparus* DW44. *J. Ferment. Bioeng.* **76**: 55-59.
11. Ryu, H.W., K.S. Cho, Y.K. Chang, S.D. Kim, and T. Mori. 1995. Refinement of low-grade clay by microbial removal of sulfur and iron compounds using *Thiobacillus ferrooxidans*. *J. Ferment. Bioeng.* **80**: 46-52.
12. Sublette, K.L. 1987. Oxidation of hydrogen sulfide by *Thiobacillus denitrificans*: Desulfurization of natural gas. *Biotechnol. Bioeng.* **29**: 249-257.

(Received Oct. 20, 2004/Accepted Dec. 10, 2004)