



미생물 공법에 의한 매립가스 황화수소 제거 및 바이오황 생산

김영민¹⁾ · 송효순²⁾ · 안효성³⁾ · 천승규^{4)*}

Application of the Microbial Process for Hydrogen Sulfide Removal and Bio-Sulfur Production from Landfill Gas

Young-Min Kim¹⁾ · Hyo-Soon Song²⁾ · Hyoseong Ahn³⁾ · Seung-Kyu Chun^{4)*}

Received 13 January 2020 Revised 12 February 2020 Accepted 18 February 2020

ABSTRACT Operational testing of the THIOPAQ[®] facility that removes H₂S from landfill gas was performed for 746 days. The average H₂S removal efficiency was 99.4%, and the input quantities of air, NaOH, and nutrients per sulfur load were 13.1 m³/ton, 1.5 m³/ton, and 28.7 L/ton, respectively. The purity of the bio-sulfur produced from the facility was 94.8%, with 3.3% impurities, except for moisture. X-ray photoelectron spectroscopy showed that the compositional contents of amino acids and free amino acids of the bio-sulfur surface were 5,308 and 728 mg/kg, respectively. The mean particle size was 3.41 μm, which was much smaller than that of chemical sulfur. Based on these results, a high H₂S removal rate of more than 97% is feasible, and high value-added bio-sulfur, which is used as a fungicide because of its hydrophilic characteristics and small size, can be obtained at this facility.

Key words Landfill gas(매립가스), Power plant(발전소), Hydrogen sulfide(황화수소), THIOPAQ[®](티오팍), Bio-sulfur(바이오황)

1. 서론

매립지 내부의 생물화학적 분해작용에 의하여 발생하는 매립가스는 보통 40~60%의 메탄(CH₄) 및 30~50%의 이산화탄소(CO₂)가 주 성분이며, 그 외 질소(N₂) 0~10%, 산소(O₂) 0~2%, 기타 소량의 황화수소(H₂S), 암모니아(NH₃), VOC(volatile organic compounds) 등으로 구성되어 있

다^[1]. 이에 따라 많은 매립장에서는 지구온난화 방지 및 신재생에너지의 확보를 위해 매립가스내 CH₄를 발전 등의 에너지원으로 이용하고 있다^[2,3]. 그러나 건설폐기물이 생활폐기물과 함께 매립될 경우 시멘트성분에 포함된 석고로 인해 황산염환원세균에 의한 H₂S가 발생하게 되며^[4,5], 심할 경우 수만 ppm의 농도를 보이기도 한다. 이러한 고농도 H₂S가 포함된 매립가스는 특유의 악취발생^[6,7]과 직접적인 건강상의 피해^[8]뿐만 아니라 매립가스 이용시설의 부식과 연소 후 SO₂의 발생 등 각종 문제를 유발하기 때문에 전처리가 필요하다.

H₂S를 포함한 산성가스의 제거를 위해 현재 가장 많이 사용되고 있는 전처리 공법으로는 Table 1과 같이 천연가스 정제, 정유사 탈황 등 대규모 공정에 사용되는 Amine 공정^[9~11]과 Claus 공정^[12,13]이 있고, 이 외에 포집된 산성

1) Researcher, Graduate School of Energy and Environment, Seoul National University of Science and Technology

2) C.E.O, ECOBio Holdings Co., Ltd.

3) Director, ECOBio Holdings Co., Ltd.

4) Professor, Graduate School of Energy and Environment, Seoul National University of Science and Technology

*Corresponding author: skchun@seoultech.ac.kr

Tel: +82-2-970-6880

Fax: +82-2-970-6800

가스 수용액에 적용하는 철-킬레이트 공법^[14], 수산화철에 의한 건식탈황 공법, 미생물을 이용하는 생물학적 탈황공법 등이 있다. 생물학적 탈황공법의 일종인 THIOPAQ[®] 공법은 스크러버를 통해 H₂S를 HS⁻로 이온화시킨 후 박테리아를 이용하여 원소상태의 바이오황(bio-sulfur)으로 전환시키는 공정^[15,16]으로서, 단순한 처리공정, 높은 처리율, 화학물질 사용의 최소화, 광범위한 적용 H₂S 농도(100 ppmv~100 vol.%) 및 압력범위(0~1,300 psi), 상온에서의 처리, 바이오황의 생산 등 기존의 화학적 공정에 비하여 여러 장점을 가지고 있다^[17]. H₂S 제거공법에 따라서는 고순도의 황이 생산가능한데, 국내의 경우 대부분 정유사에서 대량 생산된 것(화학황)으로서 황산 제조, 고무 배합제, 농업용 자재 등으로 사용되고 있다. 이에 비하여 THIOPAQ[®] 공정을 통해 생산되는 바이오황은 생산량은 적으나 화학황보다 입자 크기가 작고 약알카리성이며, 친수성으로 화장품, 살충제, 농약, 비료 등의 고부가 제품으로 광범위하게 사용될 수 있는 잠재력을 가지는 것으로 보고되고 있다^[18].

그러나 이러한 여러 장점과 가능성을 가지고 있는 THIOPAQ[®] 공정은 다른 생물학적 처리공법과 마찬가지로 문제발생 후 정상 회복이 쉽지 않다는 단점이 있기 때문에 유입 매립가스내 황 부하의 변동에 따른 미생물학적 내부 메커니즘의 유지관리가 매우 중요하다. 즉, 유입유량 및 H₂S 농도에 의

해서 결정되는 황부하(S-Load)의 급격한 변화에 효과적으로 대응하지 못하면 미생물의 사멸, 거품 형성 등에 의하여 안정된 생물학적 황 전환이 이루어지지 못하고, 부가적인 화학적 반응에 의하여 시스템의 붕괴를 초래할 수 있다. 또한 생산된 바이오황의 품질은 고부가 이용을 위해 필수적이고, 이는 H₂S 전처리 공정의 운전방식에 의해 크게 영향을 받는다. 따라서 안정적인 공정을 유지하고 처리효율을 높이면서 고품질의 바이오황 생산을 위해서는 처리시설 단위 공정 사이의 균형유지를 위한 최적운전 요소와 조건을 찾아 적용해야하며, 이는 문헌이나 매뉴얼에서 제시하는 일반적인 공정설계나 운전지표 값만으로는 얻어질 수 없는 것이다.

본 연구는 국내 최대 규모의 매립장에 THIOPAQ[®] 시설을 설치한 후 약 2년간의 운전을 통하여 매립가스내 H₂S의 효과적인 전처리와 생산된 바이오황의 품질을 높일 수 있는 최적의 공정지표별 운전조건을 연구하였다. 특히 대규모 매립장에서 발생하는 다량의 매립가스를 대상으로 본 공법을 적용하여 연구한 경우에는 세계 최초이므로, 향후 국내의 매립가스 내 H₂S의 효과적 제거를 통한 각종 에너지원으로서의 활용도를 높이고 생산된 황의 고부가 이용에 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

Table 1. Commercial H₂S removal process

Process	Principle
Amine ^[19]	Using Amine as absorbent $2RNH_2 + H_2S \rightarrow (RNH_3)_2S$ $2RNH_2 + CO_2 = RNHCOONH_3R^* R$ (mono, di, tri-Ethanol)
Claus ^[20]	In the reaction furnace, H ₂ S undergoes two main reactions $H_2S + 1.5O_2 \rightarrow H_2O + SO_2$ $2H_2S + SO_2 \leftrightarrow 1.5S_2 + 2H_2O$
Chelated iron ^[21]	<i>n</i> denotes the charge of the chelate anion (EDTA, HEDTA, NTA, CDTA) $H_2S(aq) + 2Fe^{3+}Chelat^{n-} \rightarrow S \downarrow + 2H^+ + 2Fe^{2+}Chelat^{n-}$
THIOPAQ [®] ^[22]	Bacteria (<i>Thioalkalivibrio sulfidophilus</i>) using process $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ $H_2S + OH^- \rightarrow HS^- + H_2O$ $HS^- + 0.5O_2 \rightarrow 1/8S_8 + OH^-$ $HS^- + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$

2. 연구방법

2.1 연구 대상지 개요

수도권지역의 생활 및 건설폐기물 등의 처리를 위해 조성된 S매립지는 Table 2의 두 개의 매립장에 대하여 1992년부터 2018년까지 매립이 이루어졌으며, 현재 세 번째 매립장에 매립이 진행 중이다. 사후관리 중인 두 매립장에서 발생된 매립가스는 수평가스 포집관 48개, 이격구간 가스 포집관 60개 및 수직가스 포집관 329개에 의해 포집되고 있고, 포집된 매립가스는 6대의 가스 블로워, 31개의 가스 분배실 등에 의해 총 80.5 km의 가스이송관로를 거쳐서 최종적으로 Fig. 1의 50 MW 규모의 매립가스 발전시설로 공급되고 있다.

S매립지는 생활 및 건설폐기물이 함께 처리됨에 따라 일반적인 생활폐기물 매립장과는 달리 고농도의 H₂S가 발생

Table 2. Design structure and specifications of S Landfill

	1st Landfill	2st Landfill
Total area	$4.9 \times 10^6 \text{ m}^2$ ($2.50 \times 10^6 \text{ m}^2$)*	$3.78 \times 10^6 \text{ m}^2$ ($2.62 \times 10^6 \text{ m}^2$)*
Operation	1992.2~2000.10	2000.10~2018.9
Disposed waste	$64.67 \times 10^6 \text{ m}^3$ ($64.25 \times 10^6 \text{ ton}$)	$88.04 \times 10^6 \text{ m}^3$ ($80.18 \times 10^6 \text{ ton}$)
Design structure	8 Layer, 24 blocks (each 300 m × 300 m)	8 Layer, 26 blocks (")
Landfill gas (2018)	$16.4 \times 10^6 \text{ Nm}^3$	$197.3 \times 10^6 \text{ Nm}^3$
H ₂ S Conc.	62.4 ppm (2016)	21,618 ppm (2018)

* real disposed area



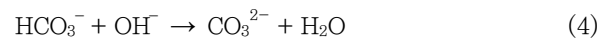
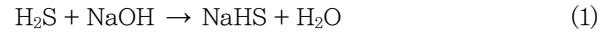
Fig. 1. 50 MW LFG power plant of S Landfill

하고 있다. 다만, Table 2에서 보는 바와 같이 2000년 10월 매립이 종료된 제1매립장은 2018년 9월 종료된 제2매립장에 비하여 매립가스발생량과 H₂S 농도가 크게 감소한 상태이다.

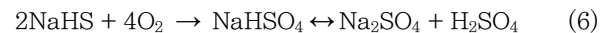
2.2 공법 및 전처리 설비

발전소로 공급되는 매립가스내 고농도 H₂S의 제거를 위해 THIOPAQ[®] 공법에 의한 두 개의 매립가스 전처리시설을 병렬로 설치하였다. 각 시설은 크게 세 개의 단위공정으로 이루어져 있는데, 매립가스에 포함된 H₂S를 흡수시키는 흡수탑(Scrubber), 미생물에 의하여 황화물을 원소 황으로 전환하는 미생물반응조(Bioreactor) 그리고 침전조와 탈수기로 구성된 황 분리 회수계통이다. 매립가스가 흡수탑에 유입되면 매립가스내 H₂S는 노즐을 통해 상부에서 뿌려지는 pH 8~9의 가성소다(NaOH) 순환수와 식 (1)과 같

이 반응한다. 이때 생성된 황화물(NaHS)의 일부는 식 (2)에 의해 황산으로 변화된다. 알칼리도의 소모는 대부분 식 (1)에 의하나, 소량이 식 (3)에 따라 소모되어 식 (4)와 같이 탄산염을 생성한다.



흡수탑에서 생성된 용액(NaHS + H₂O)은 이후 미생물 반응조로 이송된다. 미생물반응조는 대기압과 유사한 압력에서 운전되며, 반응기 공기 공급량은 황산염 발생량을 최소화할 수 있도록 자동제어시스템으로 조절하였다. 미생물 반응조에서 NaHS 성분은 간상균류(Thiobacillus)의 작용에 의하여 식 (5)와 같이 황으로 전환된다^[23,24]. 미생물 반응조에서는 흡수탑에서 손실된 OH⁻가 식 (5)에 의하여 일부 재생되지만, 식 (6)의 반응도 일어나기 때문에 25% NaOH 수용액을 계측장치가 부착된 펌프를 이용하여 지속적 재공급하였다. 운전기간 동안 자동계측장치를 통해 미생물반응조 내의 수용액의 양과 유출량이 일정수준이 되도록 조절함으로써 황산염이온의 축적을 방지하도록 하였고, 생성된 기체는 대기로 배출시켰다. 한편, 미생물에 필요한 영양소는 12종류의 염류로 구성되는 Nutrimix 34/32 solution을 사용하였다.



미생물반응조에서 유출된 현탁액은 침전조에서 물과 분리한 뒤 침전물의 일부는 공정유지에 필요한 만큼 재활용하고 나머지는 탈수 후 회수하였다. 또한 상등수의 일부를 흡수탑으로 재순환하여 사용하고 잉여분은 폐수로 배출하였다. Fig. 2는 본 연구에서 사용한 THIOPAQ[®] 공법의 황화수소 제거설비의 공정 구성도이고, Table 3은 동 설비의 세부사양이다.

Table 3. Specifications of THIOPAQ[®] facility

Main facility (2 unit)	Specifications (per 1 unit)	
Absorption system (Scrubber)	<ul style="list-style-type: none"> • Function : Absorption of H₂S • Type : Filled spray tower • regular (35,000 Nm³/h), max. (42,000 Nm³/h) 	
Bioreactor	<ul style="list-style-type: none"> • Function : Biological reaction for separation of sulphur from H₂S • Capacity : 780 m³ • Hydrological retention time : 5.08 day 	
Sulfur separation system	Sulfur Settler	<ul style="list-style-type: none"> • Function : Sulphur settling from biological reactor effluent • Type : Tilted Plate Settler
	Decanter	<ul style="list-style-type: none"> • Function : Sulfur recovery from slurry (Solid Conc. : about 50%)
Other	Air Blower	<ul style="list-style-type: none"> • Function : Air supply for bioreactor • Type : Turbo Blower

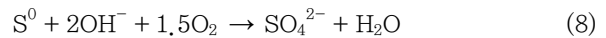
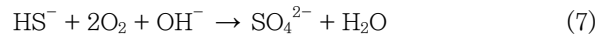


Fig. 2. THIOPAQ[®] process diagram for the H₂S removal from LFG

2.3 최적공정 연구 및 분석 방법

THIOPAQ[®] 공법에서 공기, NaOH, Nutrimix 공급량은 H₂S 제거율과 공정운영비에 대한 직접적인 영향요소이다. 또한 생산된 바이오황의 고부가 재활용을 위한 황의 순도에도 영향을 미치게 된다. 즉, 흡수탑에서는 매립가스 내 H₂S와 CO₂의 흡수에 의해 알칼리도를 소모하므로 적정 알칼리도 유지를 위해서는 NaOH를 주입하여야 한다. 그러나 과다한 NaOH의 사용은 약품비와 폐수발생량 증가뿐 아니라 생산된 황의 순도를 떨어뜨리는 주요한 원인이다. 또

한 미생물에 의한 황화물의 원소상 황으로의 전환을 위해서는 가능한 황화물/산소의 비를 높게 하는 것이 바람직하다. 과잉공기 공급으로 황화물/산소 비율이 식 (5)의 황 생성반응이상이 되면 미생물은 식 (7)과 식 (8)에 의해 황화물을 형성하고 중화반응에 의한 알칼리도의 소모로 NaOH 투입량 증가의 원인이 된다.



Nutrimix는 미생물 생장에 필요한 영양소이나 높은 단가로 인해 운영비 절감을 위해서는 이 역시 황부하량에 따른 공급량을 최적화해야한다. 따라서 NaOH, 공기, Nutrimix를 주요 공정지표로 선정하였다. 전처리시설의 H₂S 제거율은 대기환경보전법 시행규칙 [별표8]에 따른 발전시설중 바이오가스 사용시설의 황산화물(SO₂) 배출허용기준을 감안하여 97%이상으로 하였다. 지속적으로 변화되는 매립가스의 양과 H₂S 농도는 GASTECH사의 검지관식 기체측정기(GV-110S)에 의하여 측정하여 식 (9)의 S-Load를 산정하였고, 이에 따른 NaOH, 공기, Nutrimix 공급량을 조절하면서 일별지표 값의 추이를 관찰하며 운전하였다. 분석을 수행한 운전기간은 오버홀 기간 76일을 제외한 총 746일이다.

$$S-Load = (H_2S_{in} - H_2S_{out}) \times LFG_{fr} \times \frac{32}{22.4} \times 24 \times 10^{-6} \quad (9)$$

S-Load(kg/d) : Sulfur load by H₂S

H₂S_{in} : Inflow H₂S concentration(ppm)

H₂S_{out} : Outflow H₂S concentration(ppm)

LFG_{fr} : Flow rate of landfill gas(Nm³/h)

생산된 바이오황은 탈수 후 먼저 pH, 함수율, 비표면적(BET), 염류에 대한 분석을 하였고, 건조 후 주 성분인 황(S), Na 그리고 16종의 미량 원소에 대한 조성비를 분석하였다. 생산된 황의 전체 조성 외에 표면의 특성은 재활용시 황의 물리화학적 특성에 많은 영향을 미친다. 따라서 미생물 대사과정으로 생산되는 바이오황의 유기성 표면활성물질(계

면활성제)의 존재확인을 위한 아미노산 및 폴리페타이드 분석을 하였고, 화학황과 바이오황에 대하여 XPS(X-ray Photoelectric) 분석, SEM 분석, 입자크기 분포분석을 하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 최적 공정지표 분석결과

H₂S의 유입농도는 기본적으로 매립장내 미생물의 활동에 의한 것으로서 계절적 요인 등 여러 영향이 있기 때문에 전처리시설의 운영조건도 수시로 변동되었다. 따라서 이러한 유입조건 변화에 맞추어 전처리시설의 H₂S 처리율을 97% 이상 유지하기 위해 공기, NaOH, Nutrimix의 공급량을 조절한 결과, 전체 운전기간 동안 405 × 10⁶ m³(평균 377 m³/min)의 매립가스를 처리하였으며, 전처리시설에 공급한 공기, NaOH, Nutrimix의 총량은 각각, 149 × 10⁶ m³, 16,998 m³, 327 m³이고, 처리과정에서 발생한 폐수 총량은 63,859 m³이었다. Fig. 3은 운전기간 중 유입 H₂S와 처리 후의 H₂S농도로서, 전체 H₂S 제거율은 최하 97.89%에서 최고 99.99%로서 평균 99.4%의 높은 제거율을 얻을 수 있었다. 황의 물질수지를 분석한 결과 총 S-Load는 11,805 ton이고, 바이오황으로 92.0%가 생산되었으며, 폐수 및 미처리된 매립가스내 H₂S로 각각 0.6%, 7.4%가 배출되었다. Fig. 4는 운전기간동안 주요 운전요소들의 일단위 추이이고, Table 4는 이들의 일단위 평균값이다.

Fig. 5는 운전기간동안 일별 단위 S-Load 당 공기,

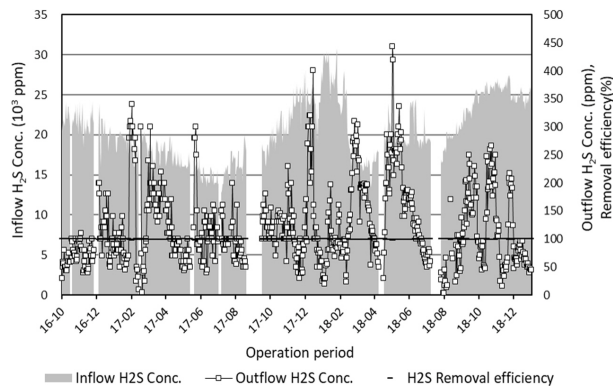


Fig. 3. Inflow and outflow concentration of H₂S and its removal efficiency

NaOH, Nutrimix 공급추이다. 2018년 8~10월 사이 미생물반응조내 온도가 적정온도인 40°C를 넘어 45°C까지 육박한 시기가 있었으며, 이때 미생물활성도가 저하하는 문제

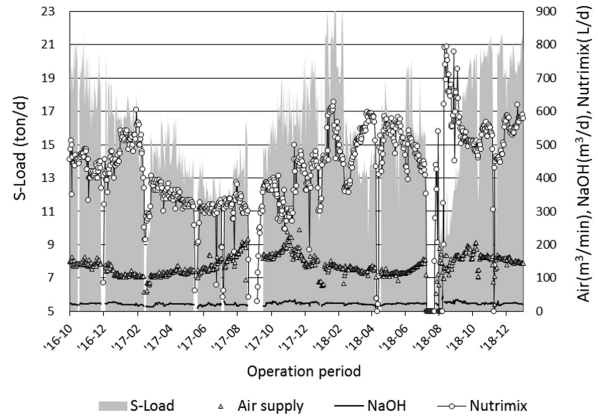


Fig. 4. S-Load vs. Air, NaOH and Nutrimix supply

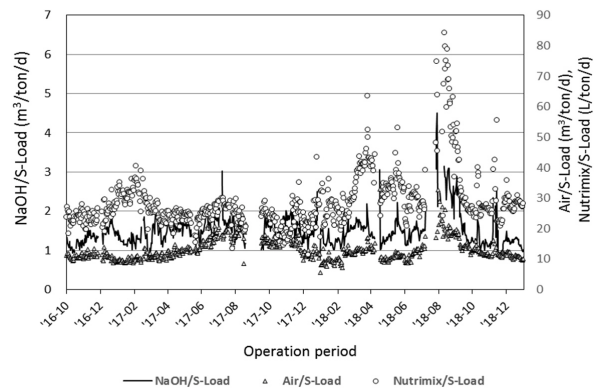


Fig. 5. Daily operation parameter values per S-Load

Table 4. Daily main operation parameter values of THIOPAQ[®] facility

Operation parameter		Aver. value
LFG	Flow Rate (Nm ³ /min)	376.7
	Inflow H ₂ S (ppm)	20,547
	Outflow H ₂ S (ppm)	121.4
	S-Load (ton/d)	15.8
	H ₂ S Removal Ratio (%)	99.4
Supply	Air (m ³ /min)	138.6
	NaOH (m ³ /d)	23.0
	Nutrimix (L/d)	443.2
Byproducts	Bio-sulfur (ton/d)*	15.4
Waste water	Quantity (m ³ /d)	85.4
	CODcr (mg/L)	23,539
	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	13,113

* comprising impurities

Table 5. The average operated results of major operation parameters per ton/day of S-Load

Air (m ³)	NaOH (m ³)	Nutrimix (L)	Waste Water (m ³)	COD _{cr} (ton)
13.1	1.5	28.7	5.6	0.13

가 일시적으로 있기도 하였으나 세 개의 주요 운전지표 중심으로 분석한 평균 값은 Table 5와 같다. 상대표준편차가 NaOH/S-Load와 Nutrimix/S-Load가 각각 63.8%와 63.1%로 거의 같았고, Air/S-Load는 33.1%로 이들의 절반정도였다.

공정변수 값의 편차율이 30%이상으로서 나타났으나 전처리시설의 미생물반응조내 수리적 체류시간이 약 5일이기 때문에 S-Load의 변화에 맞춰 공기, NaOH, Nutrimix 투입량을 바로 조절하는 것은 아니므로 운전기간 중의 편차율 보다는 장기간의 평균값이 중요한 것으로 판단된다.

3.2 생산된 황의 특성

미생물반응조 유출액의 탈수 후 회수된 물질에 대한 기초 물성분석결과는 pH 9.0, 고형물농도 45.6%, BET 0.7이었으며, 건조 후의 성분분석 결과는 Table 6과 같다. 주된 성분인 원소 황의 순도는 약 95%, 수분을 제외한 불순물은 약 3.3% 그리고 유해한 중금속류는 검출되지 않았다. 전체 조성에 있어서 바이오황의 황 순도는 일반적으로 순도가 99%이상인 화학황에 비하여는 낮았는데, 이는 기본적으로 바이오황은 NaOH의 공급에 따른 Na의 영향, 미생물

Table 6. The analysis results of bio-sulfur product

	Item	Value	Analysis method
Major components (%)	Purity (S content)	94.8	KS M8088
	Moisture	1.9	Weight method
	Na	2.34	ICP
Active component (mg/kg)	K	181	
	P	128	
	Ca, B	n. d.	
	Mg	10.6	
	Si	10.6	
	Mn, Mo, Zn, Cu, Ti	n. d.	
Heavy metal (mg/kg)	Ni, Pb, Cd, As, Cr	n. d.	

처리과정에서의 영양제의 공급, 생물대사 결과물들이 포함되기 때문이라 할 수 있다. 특히, 대부분의 불순물은 Na가 차지하고 있는데, 운전기간 중 총 17,158 m³의 NaOH가 공급되었고, 이 과정에서 Na 3,142 ton이 함께 투입된 셈이다. 상당량의 Na는 운전기간 중 발생된 63,708 m³의 폐수를 통해 배출되었으나, 탈수를 통해 생산된 바이오황내 수분에도 Na가 있으므로 건조 후 분석된 함량에 있어서 Table 6과 같이 Na가 일정부분 포함될 수밖에 없었다.

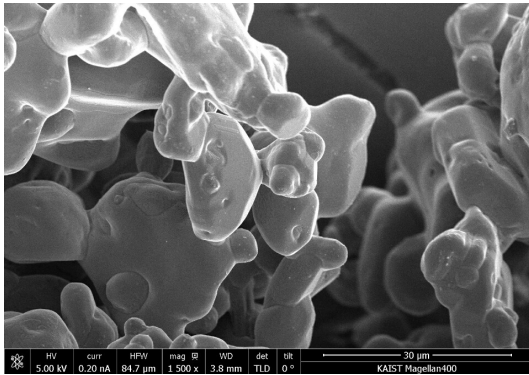
Amine 및 Claus 공정으로 H₂S를 제거하여 생산된 화학황과의 표면성분 비교를 위하여 M사에서 생산된 화학황의 시료를 입수하여 본 연구의 THIOPAQ[®] 전처리 시설에서 생산된 바이오황과 함께 XPS 분석을 하였다. Table 7은 분석결과로서 바이오황은 화학황에서는 검출되지 않은 질소와 Na가 포함되어 있고, 탄소와 산소의 양도 많았다.

바이오황에 포함된 단백질 성분을 분석한 결과 구성아미노산(Constitutive Amino Acid)이 5,308 mg/kg로 높은 함량을 보였고, 유리아미노산(Free Amino Acid)도 728 mg/kg 포함되어 있었다. 이는 미생물 대사과정에서 생산되는 바이오황에 유기성 표면활성물질이 포함되어 있다는 것을 의미한다. 즉, 일반적으로 황은 소수성(Hydrophobic)의 특성을 가지고 있으나, 바이오황은 이러한 특성으로 인해 친수성(Hydrophilic)을 나타내는 것으로 판단된다.

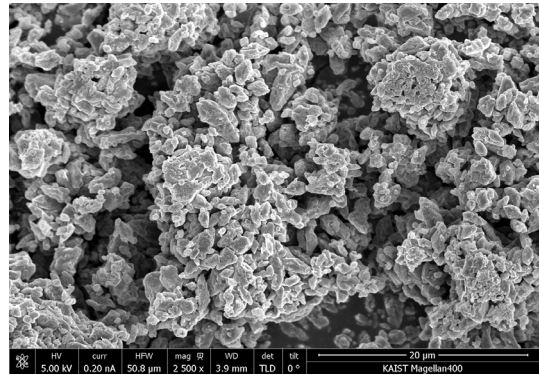
Fig. 6은 M사의 화학황과 바이오황에 대한 전계방출형 주사전자현미경을 이용한 사진이다. 표준검출모드(TLD : Through the Lens detector)에서 1,500배~2,500배 배율로 비교하였을 때 Fig. 6(a) 화학황의 입자 크기는 100 μm 이상이 주를 이루는 반면, Fig. 6(b) 바이오황의 입자크기는 10 μm 이하의 크기가 대부분인 것으로 관찰되었다. 또한

Table 7. The surface composition analysis results of bio-sulfur and chemical sulfur

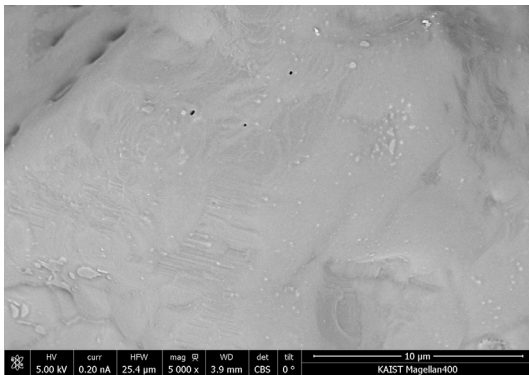
Element	Surface composition (XPS)	
	B.S.	C.S.
Average (wt %)	C	14.3
	H	-
	O	3.9
	N	-
	S	81.8
	Na	-



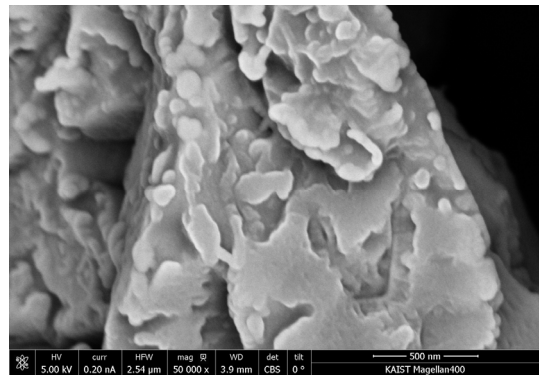
(a) Chemical sulfur



(b) Bio-sulfur



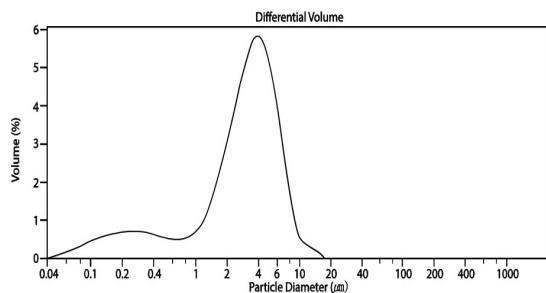
(c) Surface of chemical sulfur



(d) Surface of bio-sulfur

SEM (Magellan™ 400 Field Emission Scanning Electron Microscop, FEI company, USA)

Fig. 6. SEM image of bio and chemical sulfur



< 10%	< 25%	< 50%	< 75%	< 90%
0,325 μm	1,750 μm	3,164 μm	4,754 μm	6,430 μm

Mean	S.D	C.V	Median	Mean Median ratio	Mode
3,408 μm	2,356 μm	69,10%	3,164 μm	1,077	4,047 μm

* analysis : Beckman Coulter, LS 13 320

Fig. 7. The size distribution of bio-sulfur

고성능검출모드(CBS ; Concentric backscatter detector)를 이용하여 각 5,000배, 50,000배 배율로 화학황 및 바이오황의 표면 미세구조를 비교하면, Fig. 6(c) 화학황은 매

끄러운 표면을 지닌 반면, Fig. 6(d)바이오황은 요철이 심한 표면을 지니고 있다.

Fig. 7은 입도분석 결과이다. 화학황은 입자크기가 400~800 μm이고, 바이오황은 평균 입도가 3.41 μm 이었으며, D₅₀의 경우 3.17 μm로서 매우 작았다. 분석결과 바이오황의 작은 크기, 표면의 형상, 성분 등 제 특성이 높은 친수성 및 흡착성을 나타내는 것으로 판단되며, 이에 따라 향후 농업분야 살진균제^[25] 등으로의 활용가능성이 클 것으로 판단된다.

4. 결론

THIOPAQ® 공법에 의한 매립가스내 H₂S 제거연구를 위하여 실 처리시설을 대상으로 746일간 최적 공정운전 연구를 수행하였으며, 다음과 사항을 확인할 수 있었다.

- 1) 매립가스내 H₂S 제거율은 최하 97.89%, 최고 99.99%로서 평균 99.4% 이었다.
- 2) S-Load 당 공기, NaOH, Nutrimix에 대한 투입량은 각각 평균 13.1 m³/ton, 1.5 m³/ton, 28.7 L/ton 이었다.
- 3) 총 S-Load에 대한 물질수지 분석 결과, 바이오황 생산 92.0%, 매립가스내 미처리 H₂S로 7.4%, 폐수로의 배출이 0.6% 이었다.
- 3) 바이오황의 성분은 황 94.8%, Na 2.34%이었고, 기타 원소는 미량이었으며 유해 중금속류는 검출되지 않았다.
- 4) 입자 표면성분의 경우 바이오황은 화학황에는 없는 Na와 N이 각각 7.5%, 7.7% 이었고, 구성아미노산 5,308 mg/kg, 유리아미노산 728 mg/kg으로서 친수성의 계면활성물질인 단백질을 포함하고 있었다.
- 5) SEM 및 입도분석 결과 바이오황의 평균입도는 3.41 μm로서 화학황에 비해 훨씬 작았다.

연구결과, 매립가스에 대한 H₂S의 높은 제거율을 안정적으로 유지할 수 있었고, 생산된 황의 친수성과 작은 입도로 인해 향후 살진균제 등으로의 고부가 이용이 가능하다는 결론을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 환경부(한국환경산업기술원)의 글로벌탈황기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] Gong, H., Zhou, S., Chen, Z., and Chen, L., 2019, "Effect of volatile organic compounds on carbon dioxide adsorption performance via pressure swing adsorption for landfill gas upgrading", *Renew. Energy*, **135**, 811-818.
- [2] Kwon, H.D., Lee, H.D., and Chun, S.K., 2018, "Assessment of feasibility of power generation plant using landfill gas at Naranjin Enger disposal site, in Ulaanbaatar, Mongolia", *New. Renew. Energy*, **14**(4), 76-82.
- [3] Hur, K.B., Park, J.K., Rhim, S.G., and Lee, J.B., 2010, "Development of fuel conditioning system for 30 kW-class LFG gasturbine power generation", *New. Renew. Energy*, **6**(1), 29-37.
- [4] Ying, L., Long, Y., Yao, L., Liu, W., Hu, L., Fang, C., and Shen, D., 2019, "Sulfate reduction at micro-aerobic solid-liquid interface in landfill", *Sci. Total Environ.*, **667**, 545-551.
- [5] Jung, S.Y., Jeong, S.G., and Chang, S.W., 2014, "Estimation of ultimate methane and hydrogen sulfide yields for C&D waste and MSW using BMP test", *New. Renew. Energy*, **3**(10), 30-40.
- [6] Kim, K.H., Choi, Y.J., Jeon, E.C., and Sunwoo, Y., 2005, "Characterization of malodorous sulfur compounds in landfill gas", *Atmospheric Environ.*, **39**(6), 1103-1112.
- [7] Susaya, J., Kim, K.H., Phan, N.T., and Kim, J.C., 2011, "Assessment of reduced sulfur compounds in ambient air as malodor components in an urban area", *Atmospheric Environ.*, **45**(20), 3381-3390.
- [8] Heaney, C.D., Wing, S., Campbell, R.L., Caldwell, D., Hopkins, B., Richardson, D., and Yeatts, K., 2011, "Relation between malodor, ambient H₂S, and health in a community bordering a landfill", *Environ. Res.*, **111**(6), 848-852.
- [9] Okonkwo, C.N., Lee, J.J., De Vylder, A., Chiang, Y., Thybaut, J.W., and Jones, C.W., 2020, "Selective removal of hydrogen sulfide from simulated biogas streams using sterically hindered amine adsorbents", *Chem. Eng.*, **379**, 122349.
- [10] Shang, J., Qiu, M., and Ji, Z., 2019, "Efficiency improvement, consumption reduction and optimization of high-sulfur natural gas sweetening units", *Nat. Gas Ind.*, **6**(5), 472-480.
- [11] Rebolledo-Morales, M.Á., Rebolledo-Libreros, M.E., and Trejo, A., 2012, "Equilibrium solubility of H₂S in aqueous solutions of 1-amino-2-propanol as function of concentration, temperature, and pressure", *J. Chem. Thermodynamics*, **50**, 43-49.
- [12] Ghahraloud, H., Farsi, M., and Rahimpour, M.R., 2017, "Modeling and optimization of an industrial Claus

- process: Thermal and catalytic section”, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., **76**, 1-9.
- [13] Gupta, A.K., Ibrahim, S., and Al Shoaibi, A., 2016, “Advances in sulfur chemistry for treatment of acid gases”, Prog. Energy Combust. Sci., **54**, 65-92.
- [14] Sun, M., Song, W., Zhai, L.F., and Cui, Y.Z., 2013, “Effective sulfur and energy recovery from hydrogen sulfide through incorporating an air-cathode fuel cell into chelated-iron process”, J. Hazard. Mater., **263**(Pt2), 643-649.
- [15] United States Environmental Protection Agency EPA, 2004, “Test and Quality Assurance Plan Paques THIOPAQ and Shell-Paques Gas Purification Technology”, <https://archive.epa.gov/nrmrl/archive-etv/web/pdf/600etv06028.pdf>.
- [16] Pokorna, D., and Zabranska, J., 2015, “Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology”, Biotechnol. Advances, **33**(6 Pt 2), 1246-1259.
- [17] O’Brien, M., Wentworth, C., Lanning, A., Engert, T., and Benschop, A., 2007, “SHELL-PAQUES® bio-desulfurization process directly and selectively removes H₂S from high pressure natural gas - start-up Report”, Proceedings of the 57th Annual Laurance Reid Gas Conditioning Conference 2007, 207-227.
- [18] Van Der Krieken, W.M., and Rutten, W.B.A.H., 2010, “Novel biosulfur formulations”, EP Patent No. 2629606A2.
- [19] Abdulrahman, R.K., and Sebastine, I.M., 2013, “Natural gas sweetening process simulation and optimization: A case study of Khurmala field in Iraqi Kurdistan region”, J. Nat. Gas Sci. Eng., **14**, 116-120.
- [20] Mehmood, A., Alhasani, H., Alamoodi, N., AlWahedi, Y.F., Ibrahim, S., and Raj, A., 2020, “An evaluation of kinetic models for the simulation of Claus reaction furnaces in sulfur recovery units under different feed conditions”, J. Nat. Gas Sci. Eng., **74**, 103106.
- [21] Iliuta, I., and Larachi, F., 2003, “Concept of bifunctional Redox iron-chelate process for H₂S removal in pulp and paper atmospheric emissions”, Chem. Eng. Sci., **58** (23-24), 5305-5314.
- [22] Roman, P., Lipińska, J., Bijmans, M.F.M., Sorokin, D.Y., Keesman, K.J., and Janssen, A.J.H., 2016, “Inhibition of a biological sulfide oxidation under haloalkaline conditions by thiols and diorgano polysulfanes”, Water Res., **101**, 448-456.
- [23] Qiu, G.L., Li, Y.L., and Zhao, K., 2006, “Thiobacillus thioparus immobilized by magnetic porous beads: Preparation and characteristic”, Enzyme Microb. Technol., **39**(4), 770-777.
- [24] Ramírez, M., Gómez, J.M., Aroca, G., and Cantero, D., 2009, “Removal of hydrogen sulfide by immobilized Thiobacillus thioparus in a biotrickling filter packed with polyurethane foam”, Bioresour. Technol., **100**(21), 4989-4995.
- [25] Culbreatha, A.K., Brenneman, T.B., Kemerait Jr., R.C., Stevenson, K.L., and Anco, D.J., 2019, “Combinations of elemental sulfur with demethylation inhibitor fungicides for management of late leaf spot (*Nothopassalora personata*) of peanut”, Crop Prot., **125**, 104911.