

## 황산화 박테리아 *Thiobacillus ferrooxidans*에 의한 석탄의 생물학적 탈황

류희욱 · 장용근 · 김상돈

한국과학기술원 화학공학과 및 생물공정연구센터  
(1992년 9월 14일 접수, 1993년 3월 4일 채택)

## Microbial Desulfurization of Coal by Sulfur Oxidizing Bacteria *Thiobacillus ferrooxidans*

Hee Wook Ryu, Yong Keun Chang and Sang Done Kim

Dept. of Chem. Eng. and BioProcess Engineering Research Center,  
Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1  
Kusung-dong, Yusung-Ku, Taejon 305-701, Korea  
(Received 14 September 1992; accepted 4 March 1993)

### 요 약

석탄의 무기황인 pyrite를 제거하기 위하여 chemoautotrophic, acidophilic, iron-oxidizing bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*를 사용하였다. 석탄의 미생물 탈황에 사용된 시료는 한양 탄광에서 생산되는 무연탄이다. 석탄 입자의 크기, 농도, 초기 접종농도 및 염의 농도 등 여러 가지 공정 변수들이 탈황속도에 미치는 영향을 조사하였다. 10-70%(w/v)의 석탄 슬러리 농도에서 11-15일 동안에 약 80-98%의 pyritic sulfur를 제거할 수 있었다. 최대 탈황속도는 50%(w/v)의 석탄 슬러리 농도까지 선형적으로 증가하였고, 70%(w/v) 석탄 슬러리에서 1,117 mg pyritic-S/L·day의 높은 탈황속도를 얻었다. 미생물 탈황공정에서의 최적 조업 조건은 70%(w/v)의 석탄 슬러리 농도, 0.42 mm 이하의 석탄 입자와  $10^9$  cells/g-pyrite의 접종농도이다.

**Abstract**—To remove pyritic sulfur from coal, chemoautotrophic, acidophilic, iron-oxidizing bacterium *Thiobacillus ferrooxidans* was employed. Coal samples used in all the experiments were an anthracite coal obtained from the Han Yang Mining Company. The effects of various process variables(such as coal pulp density, salt concentration, particle size and initial cell density) on the pyritic sulfur removal rate has been determined. About 80-98% of pyrite( $\text{FeS}_2$ ) in coal could be removed by *T. ferrooxidans* within 11-15 days in a shake flask. The maximum pyritic sulfur removal rate increases linearly between 10 and 50%(w/v) of the pulp density and reaches a maximum level at 70%(w/v) of pulp density(1,117 mg-S/L·day). The optimum operating conditions are found to be a pulp density of 70%(w/v), particle size less than 0.42 mm, and initial cell concentration of  $10^9$  cells/g-pyrite in coal.

### 1. 서 론

1970년대의 에너지 위기 이후, 전력의 생산을 위한 에

너지원으로 석탄에 대한 관심이 증대하고 있다. 그러나, 최근 환경에 관한 법규가 엄격해짐에 따라 전기 에너지 생산을 목적으로 하는 석탄의 활용 가능성은 감소하고

있는 실정이다. 환경 문제와 관련하여 주 관심사가 되고 있는 것은 석탄 중에 포함되어 있는 황 성분이다. 석탄의 연소과정에서 발생하는 아황산 가스는 대기오염과 산성비로 인한 토양오염의 주범 중의 하나이다 [1]. 이러한 문제들은 석탄의 연소 중에 또는 석탄의 연소 전·후에 황을 제거하는 공정에 대한 새로운 관심을 유발시켜왔다. 현재 황을 제거하는 방법은 크게 연소전 처리와 연소후 황을 제거하는 기술로 구분된다. 이 두 공정 모두 경제적인 탈황 공정은 아니다. 석탄의 연소전 탈황공정에 많이 사용되는 기술은 물리적 방법과 화학적 방법 [2, 3]이 있으나 이들 방법들은 장치의 마모와 부식이 심하고, 특히 화학적 탈황공정은 고온(100-400°C), 고압(100-800 psi)에서 조업되므로 에너지의 소모량이 많을 뿐만 아니라 실제 작동하기 위해서는 정교한 기술을 필요한 한다. 또한, 부유(floatation)나 자기적 분리(magnetic separation)와 같은 물리적인 방법은 화학적 방법에 비하여 경제적으로 유리하지만, 석탄 내에 미세하게 분산되어 있는 황철광을 제거할 때 석탄 입자가 함께 제거됨으로서 에너지 손실이 일어나고, 유기황 성분의 제거가 어려운 단점이 있다.

석탄에 함유되어 있는 무기황과 유기황을 제거하기 위해 황산화 박테리아의 이용에 관한 많은 연구가 보고되었다 [4-14]. 미생물 탈황방법은 연소전에 황 성분을 제거하므로 투자비와 운전비용이 적으며, 석탄의 발열량에 영향을 미치지 않으므로, 다른 공정에 비하여 많은 장점들을 가지고 있다. 석탄의 탈황에 적용이 가능한 미생물들은 황의 산화반응으로부터 신진대사 에너지를 얻어내는 독특한 특성을 가지고 있다.

미생물을 이용한 석탄의 탈황공정에서 가장 널리 사용되고 있는 박테리아는 *Thiobacillus ferrooxidans*와 *Sulfolobus acidocaldarius*이다 [4-16]. 지난 수년동안 *T. ferrooxidans*에 의한 석탄의 pyrite 제거에 관한 많은 연구들이 진행되었고 [6-13], 이들의 연구 결과에 의하면, 10-30일 내에 석탄의 황을 80-95%까지 제거가 가능하다. 미생물 탈황공정을 Fig. 1에 제시하였다.

본 연구에서는 석탄으로부터 황을 제거하여 clean coal을 생산하기 위한 미생물 탈황 공정을 개발하기 위하여 황산화 박테리아인 *T. ferrooxidans*의 응용가능성을 조사하였고, 여러 공정 변수들이 미생물 탈황성능에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2-1. 균주의 배양 및 적응

석탄의 생물학적 탈황을 위해 사용된 균주는 ATCC로부터 분양받은 황산화 균주인 *Thiobacillus ferrooxidans* (ATCC # 19859) 이다. 균주의 성장 배지는 Silverman

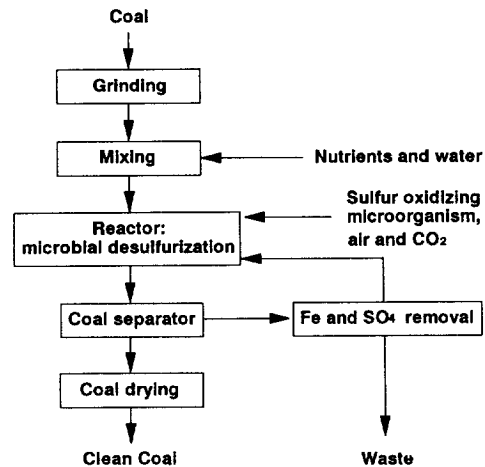


Fig. 1. Flow sheet for a microbial desulfurization process of coal.

[17]의 9 K medium을 사용하였다. 9 K medium의 조성은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 3.0 g/L; KCl, 0.10 g/L;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 0.50 g/L;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.50 g/L;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 0.01 g/L;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 45 g/L이다. *T. ferrooxidans*는 9 K medium에 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 첨가하여 pH는 2.0으로 조절하고, 온도는 28°C, 교반속도는 150 rpm의 조건으로 flask에서 shaking하며 3일간 배양한다. 이 배양액을 원심분리한 후 많은 양의 cell을 얻기 위하여 9 K medium 10 L가 들어있는 유리병에 옮기고, 공기를 공급하면서 28°C에서 3일간 배양하였다. 이 배양액을 약 20분간 12,000 rpm에서 원심분리하여 균체를 회수하고, mineral salt 용액으로 현탁한 후 다시 원심분리하였다. 위 과정을 두 번 반복한 후에  $\text{FeSO}_4$ 가 제외된 pH 1.8의 9 K medium(mineral salt 용액) 500 ml에 넣어 4°C에서 보관하면서 집종에 사용하였다. 석탄의 탈황 실험에는 수확된 균주를 pyrite에 적응시키기 위하여  $\text{FeSO}_4$ 가 없는 mineral salt solution 1 L에 pyrite 10 g을 첨가하고, 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 사용하여 pH 1.8로 조절하였다. 약 14일간 배양한 후에 pyrite 입자와 cell을 1,200 rpm에서 20분동안 원심분리에 의하여 분리하고, cell을 12,000 rpm에서 20분간 원심 분리하여 mineral salt 용액에 resuspension시켜 석탄탈황의 종균으로 사용하였다.  $10^9$  cells/ml인 균주를 반응부피의 10%(v/v)를 접종하였다.

### 2-2. 석탄

본 연구에서는 강원도 삼척의 한양 탄광으로부터 얻은 국내 무연탄을 사용하였다. 사용된 무연탄은 국내에서 채탄되는 석탄 중 황 함량이 상대적으로 상당히 높기 때문에 본 연구의 대상으로 선정하였다. 사용된 석탄의 화

**Table 1. Chemical analysis of coal samples prior to desulfurization**

Analysis	Content(wt%)			
	Particle size of coal(mm)			
	<0.42	0.5-1.0	1.0-2.0	2.0-4.0
<b>Sulfur analysis</b>				
Total sulfur	5.4	5.60	7.26	14.75
Pyritic sulfur <sup>a</sup>	3.12	4.11	6.17	13.49
Sulfate sulfur	0.14	0.05	0.04	0.04
Organic and elemental sulfur <sup>b</sup>	2.14	1.44	1.05	1.22
<b>Iron analysis</b>				
Total iron	3.33	4.25	5.81	12.32
Pyritic irons	2.73	3.60	5.40	11.80
Nonpyritic iron	0.60	0.65	0.41	0.52
<b>Proximate analysis</b>				
Moisture	1.06	2.04	1.92	1.09
Ash(dry)	25.56	19.09	34.38	43.68
Volatile matter(daf) <sup>d</sup>	6.84	8.73	10.87	12.13
Fixed carbon(daf) <sup>d</sup>	93.16	91.27	89.13	87.87

where <sup>a</sup> : calculated from amount of pyritic iron based on stoichiometry, <sup>b</sup> : total sulfur-pyritic sulfur-sulfate sulfur, <sup>c</sup> : total iron-nonpyritic iron, <sup>d</sup> : drf; dry ash free basis.

학적 특성치는 Table 1에 제시하였다. 탈황반응에 사용된 석탄은 사용전에 건조하고, 분쇄하여 황산으로 pH를 1.0으로 조절한 물로 산처리 한 후에 사용되었다.

### 2-3. 실험 과정

미생물 탈황속도에 석탄 입자크기가 미치는 영향을 관찰하기 위하여 입자크기가 0.5 mm 이하, 0.2-0.5 mm, 0.5-1.0 mm, 1.0-2.0 mm, 2.0-4.0 mm에 대하여 석탄 슬러리 농도가 20%(w/v)에서 수행하였고, 석탄 슬러리 농도의 영향을 관찰하기 위하여 입자크기가 0.2-0.5 mm와 0.5 mm 이하인 석탄을 10-70%(w/v)의 농도로 변화시켰다. 또한, 미생물의 석탄의 탈황속도에 대한 균주의 초기 접종농도의 영향을 조사하기 위하여 20%(w/v)의 석탄 슬러리 농도에서 탈황을 수행하였다. 석탄의 탈황실험은 250 ml의 flask에서 shaking하며 수행하였다. 각 flask에는 100 ml의 mineral salts medium과 원하는 조건의 석탄입자와 농도로 조절되었다. 배지의 초기 pH는 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 1.8로 조절하였다. 각각의 flask는 pyrite에 적용된 10<sup>8</sup> cells/ml 농도의 농축된 균주를 10%(v/v) 접종하여, 28℃, 150 rpm에서 배양하였다. Liquid medium에서 ferrous iron과 ferric iron의 농도를 측정하기 위하여 매 24시간마다 시료를 채취하였다. 균주를 접종하지 않은 control flask는 석탄에서 화학반응에 의한 탈황(non-biological sulfur removal)을 결정하기 위하여 100 ml의

mineral salt medium에 10%(w/v) 석탄 슬러리 농도를 사용하였다.

### 2-4. 분석법

분석에 앞서 추출용액에 포함된 석탄 입자 및 기타 침전물을 제거하기 위하여 추출액을 1,200 rpm에서 10분간 원심분리한 후에 상층액을 취하여 분석하였다. 모든 실험에서 반응 중에 추출용액 내의 총 철(Fe) 농도와 Fe<sup>2+</sup> 농도는 UV/VIS spectrophotometer(Spectronic 21 UVD)를 사용하여 Muir에 의해 제안된 흡광도법[18]으로 분석하였다. 추출용액 0.1 ml에 o-Phen reagent 0.4 ml를 섞고, 증류수로 2.5 ml까지 채운 후 510 nm파장에서 흡광도를 분석하였다. 수용액 내의 철의 총량을 분석하기 위해서 환원력이 강한 환원제를 사용하여 Fe<sup>3+</sup>을 Fe<sup>2+</sup>로 환원한 후에 Muir의 방법[18]으로 철의 총량을 분석하였다. Fe<sup>3+</sup>를 Fe<sup>2+</sup>로 환원시키는 환원제로 10% hydroxylamine hydrochloride 수용액을 사용하였다. o-Phen 방법에 의해서 철의 총량과 Fe<sup>2+</sup>이온을 분석한 후에 Fe<sup>3+</sup>이온의 양은 철의 총량과 Fe<sup>2+</sup>이온의 양간의 차이로부터 계산하였다. 모든 흡광도 분석에는 3차 증류수를 사용하였다. Sulfate의 농도는 흡광도를 사용하여 분석하였다. 10% BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 용액 2 ml에 추출액 2 ml를 혼합한 후 흡광도를 UV/VIS spectrophotometer(Spectronic 21 UVD)를 사용하여 450 nm에서 측정하였다[19]. 석탄시료의 총 황함량은 ASTM의 Eschka method[20]를 사용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Pyritic sulfur의 제거에 대한 박테리아의 역할

석탄(pyritic sulfur)에 적용된 탈황균주를 10%(w/v) 접종한 석탄 슬러리와 균주를 접종하지 않은 석탄 슬러리(control)에서의 pyritic sulfur의 제거율을 Fig. 2에 도시하였다. 석탄 슬러리의 농도는 10%(w/v)이다. 박테리아로 처리한 석탄시료의 경우에 pyrite의 약 90%가 15일 동안에 제거되었다. 그러나, 박테리아로 처리를 하지 않은 control의 경우에는 단지 20%만이 제거되었다. Control에서 추출된 pyritic sulfur는 석탄에 함유된 non-pyritic sulfur나 pyritic sulfur의 화학적 반응에 의해 추출된 것이다. 즉, 박테리아의 작용이 황화철의 제거에 주도적인 역할을 하는 것을 알 수 있다.

### 3-2. 초기 균주 농도의 영향

석탄의 pyrite 산화에 적합한 cell 농도를 결정하기 위하여 초기의 cell 농도를 변화시키면서 석탄의 탈황을 flask에서 수행하였다. 석탄입자의 크기는 0.42 mm 이하

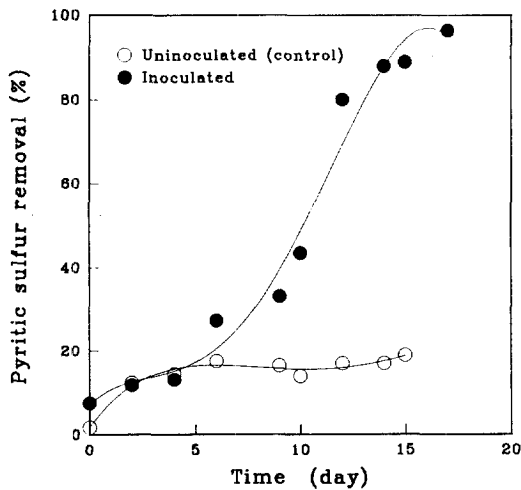


Fig. 2. Removal of sulfur with time of bacterial treatment.

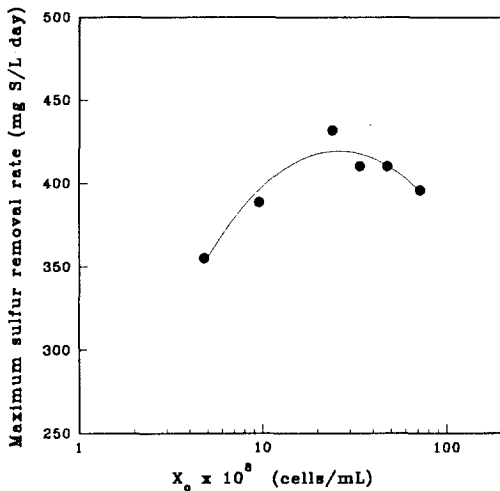


Fig. 3. Effect of initial cell concentration on the rate of pyritic sulfur removal[pulp density=20%(w/v), dp < 0.42 mm].

이고, 석탄 슬러리 농도는 20%(w/v)의 무연탄(한양탄)에서 수행하였다. 초기 cell 농도는  $4.8 \times 10^8$  cell/mL에서  $7.2 \times 10^9$  cells/mL까지 변화시켰다. 초기 cell 농도의 변화에 따른 최대 탈황속도(maximum sulfur removal rate)를 Fig. 3에 도시하였다. 초기 cell 농도의 변화에 따라 탈황속도는 360-432 mg-S/L·day이다.  $4.7 \times 10^8$ - $2.4 \times 10^9$  cells/mL 사이의 cell 농도에서는 cell 농도의 증가에 따라 탈황속도가 증가하였지만,  $2.29 \times 10^9$  cells/mL( $1.2 \times 10^{10}$  cells/g coal 또는  $4.4 \times 10^{11}$  cells/g pyrite in coal)에서 최대 산화속도 432 mg-S/L·day를 보인 후 cell 농도의 증가에 따라 탈황속도가 약간 감소한다. 호온성 황산

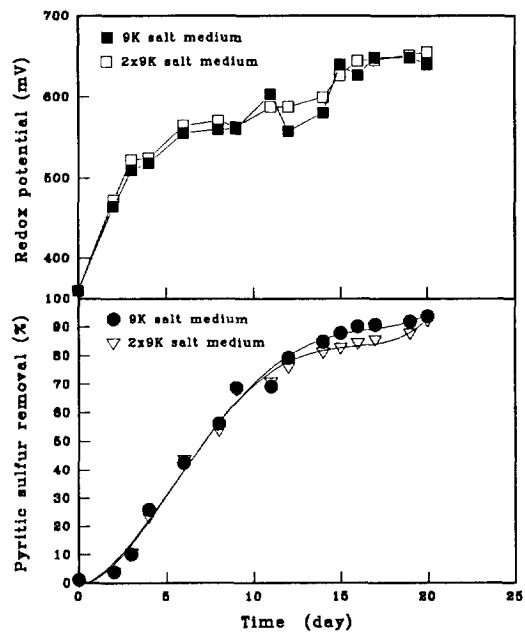


Fig. 4. Effect of salts concentration on the oxidation of pyrite from coal[pulp density=50%(w/v)].

화 박테리아인 *Sulfolobus acidocaldarius*를 이용한 석탄의 탈황[16]의 경우에 cell의 최적 집중농도는  $2 \times 10^9$  cells/mL( $4 \times 10^{10}$  cells/g coal 또는  $10^{12}$  cells/g pyrite in coal)로 본 연구 결과와 유사하다.

### 3-3. Pyritic sulfur의 산화에 대한 염농도의 영향

황산화 박테리아에 대한 염농도는 일반적으로 Silverman[17]의 9 K salt medium을 사용한다. 고농도의 석탄 슬러리에서 염농도가 탈황에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 9 K salt medium 보다 염농도가 2배인 배지의( $2 \times 9$  K salt medium)의 영향을 조사하였다. 50%(w/v)의 석탄 슬러리 농도에서 시간에 따른 redox potential과 황 제거율을 Fig. 4에 도시하였다. 낮은 염농도에서는 염의 농도가 증가할수록 *T. ferrooxidans*에 의한 탈황속도는 증가하지만, 고농도의 염농도에서는 pyrite의 산화물인 sulfate가 "jarosite"로 침전되어 석탄 입자의 표면을 coating하여 물질전달을 억제하기 때문에 탈황속도와 황 제거율이 현저하게 감소하는 문제가 발생한다[9]. Jarosite는  $\text{AFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 로 여기에서 A는  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ 이다. 따라서, jarosite의 생성을 억제하기 위해서는 가능한한 낮은 염농도에서의 조업이 바람직하다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 염농도에 관계없이 redox potential과 황 제거율이 거의 동일하므로 고농도의 석탄 슬러리에서도 9 K salt medium만으로 충분하다.

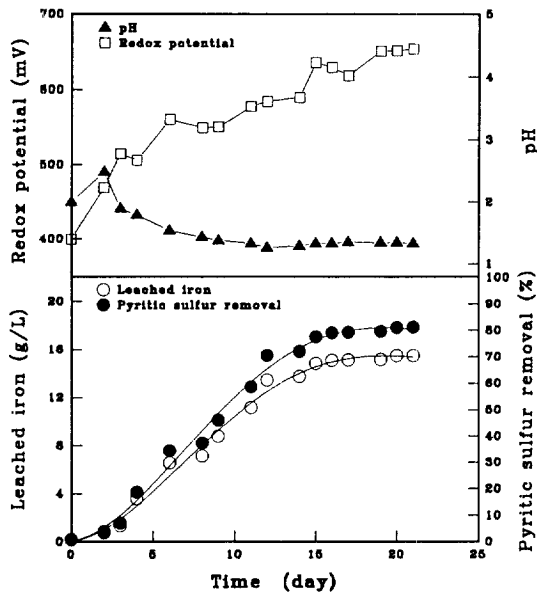


Fig. 5. Time course of microbial desulfurization of coal at 70%(w/v) pulp density.

### 3-4. 석탄 슬러리 농도의 영향

미생물 탈황에 대한 석탄 슬러리 농도의 영향은 혼합 조건이나 pyrite의 농도 등에 많은 영향을 받는다. 여러 연구진들에 의하면 20-30%(w/v) 까지의 석탄 슬러리 농도에서는 탈황에 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다[7, 10, 12-14]. 고농도의 석탄 슬러리에서는 석탄입자의 뭉침 등으로 인해 반응속도와 박테리아의 농도가 감소하기 때문에, 산업용 규모의 비석탄 처리용량(specific coal throughput)이 심한 제한을 받는다[8]. 만약 고농도의 석탄 슬러리에서 탈황이 가능하다면, 단위 부피당 석탄의 처리량이 증가하기 때문에 미생물 탈황공정의 경제성을 높일 수 있다.

최대 산화속도를 얻을 수 있는 최적 석탄농도(coal pulp density)를 구하기 위하여 여러 석탄농도에서 미생물 탈황특성을 조사하였다. 석탄 탈황의 대표적인 예로서 70%(w/v)의 고농도 석탄 슬러리의 탈황하는 동안에 redox potential, 황 제거율, pH, 철이온의 농도 변화를 Fig. 5에 보였다. 초기에 2일 정도의 lag phase를 보인 후 급격한 pyrite의 산화가 일어난다. 반응하는 동안 초기 pH를 2로 조절한 후에 pyrite의 산화반응이 진행함에 따라 최종 산화물인 황산이 생성됨에 따라 pH가 1.4까지 감소한다. 그리고, pH의 감소와 ferric iron( $Fe^{3+}$ )의 농도가 증가함에 따라 증가하는 redox potential은 pyrite의 산화를 간접적으로 예측할 수 있는 주요 공정변수 중의 하나로 초기의 400 mV에서 pyrite 산화가 진행됨에 따

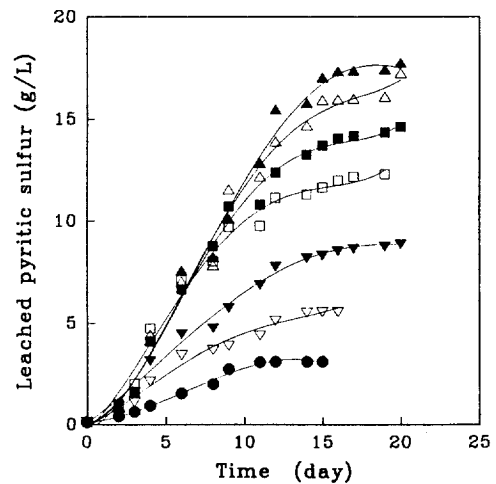


Fig. 6. Effect of pulp densities on the oxidation of pyrite from coal[● : 10%(w/v), ▽ : 20%(w/v), ▼ : 30%(w/v), □ : 40%(w/v), ■ : 50%(w/v), △ : 60%(w/v), ▲ : 70%(w/v)].

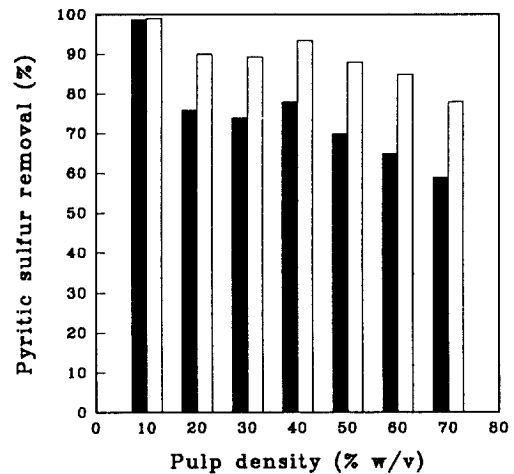


Fig. 7. Effect of pulp densities on pyritic sulfur removal (■ : after 11 days, □ : after 15 days).

라 650 mV까지 증가하였다. 3일에서 15일 사이에 많은 양의 pyrite가 석탄으로부터 제거되었고, 15일 경과후에는 산화가 더 이상 진행되지 않는다. 15일 경과후에 약 80%의 pyritic sulfur가 제거되었다. 10-70%(w/v)의 석탄 슬러리 농도에서 미생물 탈황을 수행한 결과를 Fig. 6과 7에 도시하였다. 11일 경과후에 10%(w/v)의 슬러리 농도의 경우에 약 98%의 pyritic sulfur가 제거되었다. 15일 동안 박테리아로 석탄을 처리한 후에는 20-70%(w/v)의 석탄 슬러리 농도에 따라 약 80-90%의 pyritic sulfur

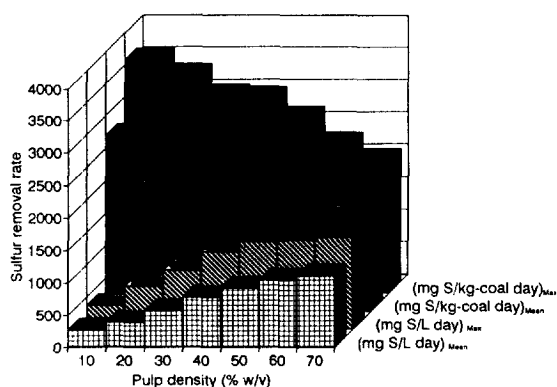


Fig. 8. Effect of pulp density on the rate of desulfurization.

가 제거되었다. 일반적으로 shake flask culture에서는 석탄의 종류와 연구자들에 따라 많은 차이가 있지만, 석탄의 pyritic sulfur는 황화철 산화 박테리아인 *T. ferrooxidans*를 사용하여 5-30%(w/v) 이하의 석탄 슬러리에서 약 5-28일 동안에 70-90%의 제거가 가능하다. 그러나, 고농도[40%(w/v)]의 석탄 슬러리에서 탈황율은 매우 낮다. Andrews 등[4]에 의하면 40%(w/v) 석탄 슬러리 농도에서 40일 동안에 24% 정도의 낮은 탈황율을 얻을 수 있었다. 반면에 본 연구에서는 70%(w/v)의 고농도에서도 15일 동안에 약 80% 이상의 높은 탈황율을 얻을 수 있었다.

석탄 슬러리 농도에 따른 탈황속도의 변화를 Fig. 8에 제시하였다. 단위부피당 최대 탈황속도는 석탄농도에 관계없이 50%(w/v)까지 거의 선형적으로 증가하였고, 70%(w/v)의 석탄 슬러리 농도에서 최대값 1,417 mg-S/L·day에 도달하였다. 평균 탈황속도는 석탄 슬러리 농도의 증가에 따라 거의 선형적으로 증가하였다. 단위 석탄당 최대 탈황속도는 석탄농도가 증가할수록 탈황속도는 감소하였고, 평균 탈황속도는 10%(w/v)와 70%(w/v)의 경우를 제외하고는 비교적 일정하다. 문헌치에서의 석탄

탈황속도와 본 연구의 결과를 Table 2에 비교하였다. 무연탄을 사용한 본 연구의 결과와 박테리아를 이용한 역청탄의 탈황속도에 대한 석탄 슬러리 농도의 영향을 연구한 지금까지의 결과들과는 많은 차이점이 있다. 단위 부피당 탈황속도가 석탄 슬러리 농도의 증가에 따라 선형적으로 증가하는 영역은 10-15%까지이고, 그 이상의 농도에서는 석탄 슬러리 농도의 증가에 따라 탈황속도가 감소한다. 석탄 슬러리 농도에 따른 탈황속도의 증가율( $\Delta Y/\Delta P$ )은 역청탄을 사용한 타 연구 결과들 보다 낮지만[9, 15], 50%(w/v)의 고농도까지 석탄 슬러리 농도의 증가에 따라 최대 탈황속도의 감소가 없이 선형적으로 증가하는 것은 매우 중요한 결과로, 본 연구에서 70%(w/v)의 석탄 슬러리 농도에서도 높은 탈황속도와 제거율을 얻은 것은 매우 경이적인 일이다. 일반적으로 석탄 슬러리 농도의 증가에 따라 탈황속도가 감소하기 때문에, 약 20%(w/v)의 석탄 슬러리에서 조업을 한다[10, 21]. 본 연구에서는 70%(w/v)의 농도에서도 높은 황 제거율을 얻을 수 있기 때문에, 반응기의 부피를 약 1/3로 줄일 수 있고, 탈황 폐수의 발생량 또한 약 1/3로 감소하므로 황을 침전시키기 위한 lime 등의 사용량을 줄일 수 있다. 따라서, 미생물 탈황공정의 조업비와 투자비를 현저하게 줄일 수 있다.

석탄 농도의 증가에 따른 탈황속도와 제거율의 감소 현상은 석탄입자의 응집에 의한 산소와 이산화탄소의 물질전달 제한과 석탄에서 액체배지로 용해된 유기 화합물들의 독성 때문에 박테리아의 활동이 저해한다[22]. 그리고, 석탄에 함유된 방해석(calcite)이나[9], Pb, Cr, Ni, Cd, Zn, Co 등의 중금속[23]들이 *T. ferrooxidans*의 활성을 저해하기 때문에 탈황속도와 제거율의 감소 원인이 될 수도 있다. 본 연구에 사용된 석탄의 휘발성분은 6-12%이지만 대부분의 역청탄은 휘발성분(volatile matter)이 25-35%로 많은 양을 함유하고 있어, 석탄의 농도가 증가함에 따라 석탄으로부터 pH가 낮은 배양액으로 추출되어 나오는 유기물의 양이 많기 때문에 황산화 미

Table 2. Comparison of microbial pyrite oxidation rates

Author	Coal type (pyritic S %)	Strain	dp ( $\mu$ m)	Pulp density (% w/v)	R(%)/ duration (day)	$\gamma$ (mg S/L·h)	$\Delta Y/\Delta P$
Kargi[1982]	Pennsylvania (2.1)	SA(strain 98-3)	<125	5-15	96/10	4.5-13	0.85
Chandra & Mishra[1990]	Assam, India (2.9)	TF(NCIB 1580)	<65	2.5-10	60-90/8	3-13	1.524
This work	Hard coal (3.12)	TF(ATCC 19859)	<420	10-50	80-98/ 11-15	15.0-56.1	1.028

where  $\gamma$  = maximum oxidation rate of pyritic sulfur, R = pyritic sulfur removal, P = pulp density of coal, TF = *Thiobacillus ferrooxidans*, SA = *Sulfolobus acidocaldarius*

**Table 3. Pyrite oxidation rates with particle size of anthracite coal(20% pulp density)**

Particle size (mm)	Maximum sulfur removal rate		Pyritic sulfur removal(%) /duration (day)
	mg-S/ g pyritic-S·day	mg-S/L·day	
dp<0.42	86.08	470	90/15
1.0<dp<2.0	34.44	446	58/25
2.0<dp<4.0	28.5	672	48/25

생물의 활성을 저해할 것이다. Obligate lithotroph인 *T. ferrooxidans*는 유기물을 이용하지 못하므로 유기물을 공급하면 이들을 유기산으로 산화시킨다. 이러한 유기산은 이들이 낮은 pH에서 전리되지 않은 상태로 존재하면서 원형질막을 자유로이 통과하여 세포 내부의 pH를 외부 pH로 낮추는 ionophore로 작용하기 때문에 유기물이 존재하면 이 균은 자라지 못한다. 반면에 본 연구에 사용된 석탄은 유기물인 휘발성분이 6-12%로 역청탄에 비하여 상대적으로 적어 *T. ferrooxidans*가 유기물질의 영향을 적게 받기 때문에 고농도의 석탄 슬러리에서도 높은 탈황 속도를 유지할 수 있는 것으로 생각된다.

### 3-5. 석탄 입자 크기의 영향

석탄의 생물학적 탈황은 석탄입자의 표면에서 미생물에 의한 황 화합물의 산화반응과 관련이 있다. 그러므로 이용 가능한 석탄의 표면적은 석탄의 탈황속도를 결정하는 중요한 인자 중의 하나이다. 따라서, 석탄 입자의 크기가 증가할수록 미생물이 이용할 수 있는 석탄의 표면적이 감소하기 때문에 미생물에 의한 탈황속도가 현저하게 감소할 것이다. 특히, 무연탄은 매우 작은 기공(micropore)을 갖고 있기 때문에 상대적으로 큰 기공(macropore)을 갖고 있는 역청탄보다 미생물이 이용할 수 있는 표면적이 작기 때문에[24] 탈황속도가 현저하게 낮을 것으로 예상된다. 본 연구에서는 석탄으로부터 pyritic sulfur의 제거 속도에 미치는 입자크기의 영향을 조사하기 위하여 0.42 mm 이하, 0.5-1.0 mm, 1.0-2.0 mm, 2.0-4.0 mm 크기의 여러 석탄을 사용하여 탈황 실험을 수행하였고, 석탄 슬러리의 농도는 20%(w/v)이다.

석탄 입자의 변화에 따른 탈황속도와 제거율을 Table 3에 제시하였다. 단위 부피당 탈황속도는 2.0-4.0 mm의 석탄 입자가 가장 높다. 입자 크기가 클수록 불구하고 pyrite의 산화속도가 큰 이유는 pyritic sulfur가 13.49%로 높기 때문이다. Pyritic sulfur의 산화속도는 pyrite의 함량 증가에 따라 선형적으로 증가하기 때문이다[5]. 황 제거율은 석탄 입자의 증가에 따라 감소한다. Pyritic sulfur당 *T. ferrooxidans*에 의한 탈황속도는 석탄 입자의

크기가 증가함에 따라 선형적으로 감소한다. 따라서 미생물의 탈황공정을 효율적으로 사용하기 위해서는 석탄 입자의 분쇄가 필요하다. 입자의 크기가 증가함에 따라 석탄 입자의 기공 내로 미생물의 접근은 매우 제한되기 때문에 석탄의 미생물학적 탈황공정에서는 입자의 크기에 따른 물질전달 저항을 최소화하기 위해서 입자의 크기는 0.5 mm 이하로 분쇄되어야 한다. 미생물의 탈황공정에 적합한 석탄 입자의 크기는 석탄의 분쇄의 경제성을 고려하여야 한다. 예를 들면, 석탄 슬러리의 탈황공정이 CWM(coal-water-mixture) 원료의 생산공정에 적합하고, CWM의 원료로 미분탄을 사용하기 때문에, CWM의 제조공정에서 미생물 탈황공정은 탈황효율과 경제성을 높일 수 있다.

## 4. 결 론

황산화 박테리아인 *T. ferrooxidans*를 사용하여 석탄의 미생물 탈황공정에 영향을 미치는 여러 가지 공정변수들의 영향을 조사하였다. 탈황속도에 대한 최적 cell 집중농도는  $10^8$  cells/ml이다. 석탄 입자의 크기가 증가할수록 탈황속도가 현저하게 감소하였고, 9 K salt medium 이상의 염농도에서는 탈황에 영향을 미치지 않았다. 황산화 박테리아인 *T. ferrooxidans*를 사용하여 10-70%(w/v)의 석탄 슬러리 농도에서 11-15일 동안에 약 80-98%의 pyritic sulfur를 제거할 수 있었다. 최대 탈황속도는 50%(w/v)의 석탄 슬러리 농도까지 선형적으로 증가하였고, 70%(w/v) 석탄 슬러리에서 1,117 mg pyritic-S/L·day의 높은 탈황속도를 얻었다. 70%(w/v)의 석탄 슬러리 농도에서도 미생물 탈황에 의해서 높은 황 제거율을 유지할 수 있기 때문에, 미생물 탈황공정의 조업비와 투자비를 현저하게 줄일 수 있어 미생물 탈황공정의 경제성을 향상시켰다.

## 감 사

이 논문은 과학기술처에서 시행한 첨단요소과제의 일환으로 이루어진 바 이에 감사드립니다. 군주의 구입에 도움을 주신 한국과학기술연구원의 김병홍 박사님께 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Eliot, R. C.: "Coal Desulfurization Prior to Combustion", Noyes Data Corp., (1978).
2. Meyers, R. A.: "Coal Desulfurization", Marcel Dekker, Inc., New York(1977).

3. Wheelock, T. D.: "Coal Desulfurization: Chemical and Physical Methods"; in American Chemical Society, Washington DC(1977).
4. Andrews, G. F., Dorroch, M. and Hansson, T.: *Biotechnol. Bioeng.*, **32**, 81(1988).
5. Beier, E.: "Micorbe-Assisted Pyrite Removal from Hard Coal with Due Consideration of Ensuing Alterations of the Organic Coal Substance", in "Bioprocessing and Biotreatment of Coal", Donald L. Wise, ed., Ma Dekker Inc., New York and Basel, 1990.
6. Ryu, H. W., Yoo, H. J., Chang, Y. K. and Kim, S. D.: "Microbial Desulfurization of Coal by *Thiobacillus ferrooxidans*", in "Fluidized Bed an Three-Phase Reactors", Chun H. S. and Kim, S. D. eds., Korea (1992).
7. Beyer, M., Ebner, H. G. and Klein, J.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **24**, 34(1986a).
8. Beyer, M., Ebner, H. G. and Klein, J.: "Bacterial Desulfurization of German Hard Coal", in "Fundamental and Applied Biohydrometallurgy", Lawrence, R. R., Branikon, M. R. and Ebner, H. G. eds., pp. 151-164, Elsevier, Amsterdam, 1986(b).
9. Chandra, D. and Mishra, A. K.: "Removal of Sulfur from Assam Coals by Bacterial Means", in Bioprocessing and Biotreatment of Coal, Donald L. W. ed., Marcel Dekker Inc., New York and Basel(1990).
10. Detz, C. M. and Barvinchak, G.: *Min. Conger. J.*, **5**, 75(1979).
11. Gruder, S. and Genchev, F.: *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, **32**, 353(1979).
12. Huber, T. F., Ras, C. and Kossen, N. W. F.: "Design and Scale-up of a Reactor for the Microbial Desulphurization of Coal: A Kinetic Model for Bacterial Growth and Pyrite Oxidation", in Proceedings Third Europe Congress on Biotechnology, Munchen, Vol. 3, pp. 151-159, Verlag Chem. Weinheim-Deerfield Beach/Florida-Basel(1984).
13. Olsen, T., Ashman, T., Torma, D. and Murr, L. E.: "Desulfurization of Coal by *Thiobacillus ferrooxidans*", in "Biogeochemistry of Acient and M Environments", 693-703, Springer, Berlin(1980).
14. Kargi, F. and Robinson, J. M.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **44**, 878(1985).
15. Kargi, F. and Robinson, J. M.: *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 2115(1982).
16. Kargi, F. and Robinson, J. M.: *Biotechnol. Bioeng.*, **27**, 2115(1985).
17. Silverman, M. P. and Lundgren, D. G.: *J. Bacteriol.*, **77**, 642(1959).
18. Muir, M. K. and Andersen, F. N.: *Metallurgical Transaction B*, **8B**, 5(1977).
19. Karr, C.: "Analytical Method for Coal and Coal Product", Vol. I, 228-3, Academic Press, Inc. New York(1978).
20. American Society for Testing and Materials: "Standard Method for Forms of Sulfur in Coal", ASTM Annual Book, D2492,05, American Society for Testing and Materials, p. 350, Philadelphia(1985).
21. Bos, P., Huber, T. F., Kos, C. H., Ras, C. and Kuenen, J. G.: "A Dutch Feasibility Study on Microbial Coal Desulphurization", in Fundamental an Applied Biohydrometallurgy, Lawrence, R. W., Brannion, R. M. R. and Ebn, H. G. eds., pp. 129-150, Elsevier, Amsterdam, (1986).
22. Gruder, S. and Genchev, F.: *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, **32**, 353(1979).
23. Hoffmann, M. R., Faust, B. C., Panda, F. A., Koo, H. H. and Tsuchiya, H. M.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **42**, 259(1981).
24. Klein, J., Beyer, M., Afferden, M. V., Hodek, W., Seewald, F. H., Wolff, H., Fischer, E. and Juntgen, H.: "Coal in Biotechnology", in "Biotechnolgy, Vol. 6b", Rehm, H. J. and Reed, G. eds., VCH, Weinheim, frg, pp. 497-567(1988).