

미생물 탈황공정에 의한 해성점토의 개량

류희욱 · 장용근 · 김상돈 · 조경숙* · 森忠洋*

한국과학기술원 화학공학과 및 생물공정연구센터

*日本 島根大學 農學部 環境生物工學研究室

(1993년 7월 19일 접수, 1993년 11월 30일 채택)

Improvement of a Marine Clay by a Microbial Desulfurization Process

Hee Wook Ryu, Yong Keun Chang, Sang Done Kim,
Kyeoung Suk Cho* and Tadahiro Mori*

Dept. of Chem. Eng. and BioProcess Engineering Research Center, KAIST, Taejeon 305-701, Korea

*Environmental Biotechnology, Faculty of Agriculture, University of Shimane, Matsue, Shimane 690, Japan

(Received 19 July 1993; accepted 30 November 1993)

요 약

해성점토로부터 세라믹 재료 생산에 적합한 점토를 얻기 위하여, 황 산화 박테리아인 *Thiobacillus ferrooxidans*를 해성점토중의 pyrite(FeS_2) 제거에 사용하였다. 이러한 미생물 탈황에 의해 pyrite가 다량 함유되어 있는 해성 점토로부터 양질의 점토를 얻을 수 있었다. 점토의 탈황속도와 제거율에 대한 여러 공정변수들의 영향을 조사하였다. 속도는 좀 느렸지만 *T. ferrooxidans*의 접종 없이도 점토내의 자생균에 의해서도 75%정도의 pyrite를 제거 할 수 있었다. *T. ferrooxidans*의 성장을 위해 필요한 영양분의 상당 부분을 점토에 함유되어 있는 염들로부터 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 배양액의 pH와 산화된 pyrite양과의 관계는 $\text{pH} = A - K \log[\text{FeS}_2]$ 로 표현되었다. 비교적 낮은 값으로부터 70%(w/v) 까지 이르는 점토 slurry 농도에서 7-12일 동안에 80-90%의 pyrite를 제거할 수 있었다. *T. ferrooxidans*에 의한 pyrite 산화속도는 slurry 농도에 따라 506-1,714 $\text{mg-FeS}_2/\text{L}\cdot\text{day}$ 의 값을 보였고, pyrite의 농도에 대해 1차식($\gamma_r = 8.424 S_r$)으로 표현될 수 있었다. 해성점토를 개량하기 위한 다단 생물반응기를 사용하는 연속 미생물 탈황공정을 제안하였다.

Abstract—To make a clay suitable for the production of ceramics, from a marine clay, a sulfur-oxidizing bacterium *Thiobacillus ferrooxidans* was used for the removal of pyrite (2.4 wt% FeS_2) from the marine clay. Influences of several process variables including microorganisms involved, slurry concentration, and medium composition were evaluated in terms of the rate of pyrite removal. Although the reaction rate was slow, a significant amount of pyrite in the clay could be also removed only by the inherent microorganisms in the clay without inoculation of *T. ferrooxidans*. A good fraction of the nutrients requirement was supplied from the clay itself. When a pyrite-adapted *T. ferrooxidans* was used, about 80-90% of the pyrite was removed in 7-12 days for slurry densities up to 70 w/v%. The relationship between the amount of oxidized pyrite per volume and pH could be expressed as $\text{pH} = A - K \log[\text{FeS}_2]$. The rate of pyrite oxidation ranged from 506 to 1,714 $\text{mg-FeS}_2/\text{L}\cdot\text{day}$ depending upon slurry concentration. A process concept for continuous microbial desulfurization of clay was proposed in the present study.

1. 서 론

세라믹 재료의 품질은 원료인 점토의 성분에 의해 많은 영향을 받기 때문에, 고품질의 세라믹 재료를 생산하기 위해서는 불순물이 적은 양질의 점토를 사용해야 한다. Pyrite(FeS_2)가 다량 함유되어 있는 점토를 사용하여 기와나 도자기 등을 제조하면, 도자기를 구울 때 다량의 아황산 가스가 발생하여 가마를 손상시키고 대기오염을 유발하며, 도자기 자체가 적색화되거나 기공이 생겨 상품가치가 없게 된다. 적색화의 주 원인은 점토속에 함유되어 있는 유황과 철 성분때문으로 알려져 있다. 국내의 경우에는 충분한 양의 양질의 점토가 매장되어 있지만, 일례로서 일본의 Shimane현에서는 양질의 담수성 점토가 고갈되고 있어 심각한 문제로 대두되고 있다[28]. Shimane현의 특산물인 石州瓦(Sekishu 기와)의 생산량은 일본 전국에서 생산되고 있는 기와의 20% 정도를 차지하며, 사용되는 점토의 양은 월간 7만톤으로 현재 이 지역의 都野津(Ysunotsu)층으로 불리우는 곳에서 채취한 양질의 담수성 점토를 사용하여 제조하고 있다. 그러나 이 양질의 담수성 점토가 10년 후면 완전히 고갈될 것으로 예상된다. Ysunotsu층에는 4층의 해성층도 있는데, 이 해성층에는 해성 점토가 대량 매장되어 있다. 그러나 이들 해성점토에는 1-4 wt%의 pyrite가 함유되어 있어 기와의 원료로는 부적합하다. 해성점토를 기와제조에 사용하기 위해서는 불순물인 pyrite와 같은 황과 철 성분을 제거하여야 한다[28].

점토의 탈황을 위해 가능한 방법중의 하나가 황화합물들을 산화할 수 있는 황 산화 박테리아를 이용한 미생물 탈황공정이다. 황 산화 박테리아들은 광석(구리, 아연, 우라늄, 철)으로부터의 광물 추출공정[1-3], 석탄의 탈황공정[4-17], 원유의 탈황공정[18] 및 아황산가스나 H_2S 와 같은 황화 가스의 제거공정[19-21]에 이용되고 있다. 미생물 탈황공정의 특징은 상온, 상압 하에서 조업이 가능하며, 화학약품들을 소량 사용하기 때문에 조업이 간편하고 경제적인 잇점이 있다. 황 산화 박테리아는 대부분이 탄소원으로 CO_2 를 사용하는 독립영양 미생물(autotroph)이고 호산성(acidophilic)으로서 이에 속하는 미생물들은 *Thiobacillus ferrooxidans*, *Sulfolobus acidocaldarius*, *Thiobacillus thiooxidans*와 그 외의 호열성 *Thiobacillus*屬 미생물들이다. 이들 균주들은 따로 사용되기도 하지만 혼합배양을 통하여 몇 가지 종류가 같이 사용되기도 한다. 혼합배양에는 주로 *T. ferrooxidans*와 *T. thiooxidans* 또는 *Leptospirillum ferrooxidans*와 *T. thiooxidans*, 그 외에 산성광산 폐수에서 분리된 동정되지 않은 배양균들의 혼합물이 사용되고

있다. 일례로서 석탄의 탈황에서는 *T. ferrooxidans*와 *S. acidocaldarius*를 이용하여 5-30일 동안에 약 80-90%의 pyrite를 제거할 수 있는 것으로 알려져 있다[4-16].

본 연구의 목적은 황과 철 성분이 많이 함유되어 있는 해성점토를 황 산화 박테리아를 이용하여 pyrite를 제거함으로써 양질의 점토로 개량하는 공정을 개발하는 것이다. *T. ferrooxidans*를 이용한 점토의 개량 가능성과, pyrite 제거속도와 제거율에 대한 여러 공정변수들과 환경조건들의 영향을 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

2-1. 사용 균주 및 배지

본 연구에 사용된 박테리아는 *T. ferrooxidans*(ATCC 19859)이다. 성장배지는 Silverman의 9K medium을 사용하였다[22]. 9K medium은 MS(mineral salts) medium[(NH_4) $_2$ SO $_4$, 3.0 g/L; K $_2$ HPO $_4$, 0.5 g/L; KCl, 0.1 g/L; MgSO $_4$ ·7H $_2$ O, 0.5 g/L; Ca(NO $_3$) $_2$, 0.01 g/L]과 에너지원인 FeSO $_4$ ·7H $_2$ O(45 g/L)로 이루어져 있다. 배양은 배양액의 pH를 1 N-H $_2$ SO $_4$ 로 2.0으로 조절하면서, 실온에서 2-3일간 행하였다. 이 배양액을 6,000 rpm에서 약 15분 동안 원심분리하여 균체를 회수하고, MS medium으로 현탁시킨 후 2회 반복해서 원심분리하여 농축하였다. 농축된 균체는 점토탈황에 사용하기 전에 pyrite에 적응시키기 위하여 곁게 분쇄된 pyrite(5 g/L)가 들어있는 MS medium에서 14일 동안 적응시켰다. 적응 실험 후 남아있는 pyrite 입자를 1,500 rpm에서 5분간 원심분리하여 배양액으로부터 우선 제거하였다. 균체는 6,000 rpm에서 약 15분간 원심분리하여 배양액으로부터 분리하였으며, MS medium에 원하는 농도로 현탁시켜 이후의 실험에서 접종에 사용하였다.

2-2. 실험방법

사용된 해성점토는 '서론'에서 언급한 Yunotsu 층에서 채취한 것으로서 황함량을 비롯한 성분 분석 데이터를 Table 1에 제시하였다. 모든 실험은 250 ml의 shake flask에서 수행하였고, 100 ml의 MS medium에 원하는 양의 점토를 첨가하였다. 농축된 *T. ferrooxidans* 현탁액(10^9 cells/ml)를 5 ml씩 접종하였다. 점토에 자생하고 있는 박테리아들의 탈황능력을 조사하기 위하여 20%의 slurry 농도에서 *T. ferrooxidans*를 접종하지 않고 탈황실험을 행하였다. 또한, pyrite에 적응시킨 *T. ferrooxidans*과 적응시키지 않은 *T. ferrooxidans*의 pyrite 산화특성도 조사하였다. 대부분의 실험은 pyrite에 적응된 균을 사용하였다. 해성점토에 함유되어 있는 염의 영향을 조사하기 위하여 점토와 증류수만 첨가된 배지의

Table 1. Compositions of marine clay and land clay

| | Marine clay | Land clay |
|--------------------------------|-------------|------------|
| Proximate analysis: wt% | | |
| Moisture | 10.6 | - |
| Volatile matter* | 1.5 | - |
| Sulfur analysis*: mg/g-clay(%) | | |
| Sulfate sulfur | 4.61(26.6) | 0.16(25.0) |
| Pyritic sulfur | 12.74(73.4) | 0.48(75.0) |
| Total sulfur | 17.35 | 0.64 |
| Pyrite | 23.88 | 0.9 |
| Iron analysis*: mg/g-clay(%) | | |
| Non-pyritic iron | 3.66(24.7) | - |
| Pyritic iron | 11.14(75.3) | 0.42 |
| Total iron | 14.8 | - |
| Mineral Analysis*: g/100g-clay | | |
| Al | 10.6 | |
| K | 2.3 | |
| Ti | 0.8 | |
| Si | 30.9 | |
| Na | 0.8 | |
| Mg | 0.2 | |
| S | 1.2 | |
| Fe | 3.8 | |
| N | 2.3 | |

*: dry basis

탈황특성을 조사하였다. 점토 탈황에 대한 점토 농도(slurry 농도)의 영향을 조사하기 위하여 5-70%의 범위에서 실험을 수행하였다. 매 24시간 간격으로 배지의 pH, redox potential의 변화를 측정하였고, 산화된 pyrite 양을 측정하기 위해 배양액을 채취하였다.

2-3. 분석법

점토중의 sulfate의 양은, 1g의 시료를 20 ml의 5N-HCl로 추출하여, 2 ml의 추출액과 10% BaCl₂·6H₂O 수용액 2 ml를 혼합한 후 spectrophotometer를 사용하여 450 nm에서 측정하였다[23]. Pyritic sulfur는 2N-HNO₃로 추출한 후 o-phenanthroline method를 사용하여 510 nm에서 정량하였다[24]. 배양액중의 철 농도는 ferric iron(Fe³⁺)을 환원제인 1% hydroquinone을 첨가하여 Fe²⁺로 환원시킨 후 o-phenanthroline method를 사용하여 분석하였다[24].

Pyrite가 산화를 통해 제거되는 과정에서 2몰(mole)의 pyritic sulfur당 1몰의 철이온(Fe³⁺)이 생성된다. 따라서, 철이온 농도 1g/L는 pyritic sulfur농도 1.14 g/L에 해당한다. 본 연구에서는 철이온 농도를 측정함으로써 pyrite의 산화 과정을 모니터링하였다.

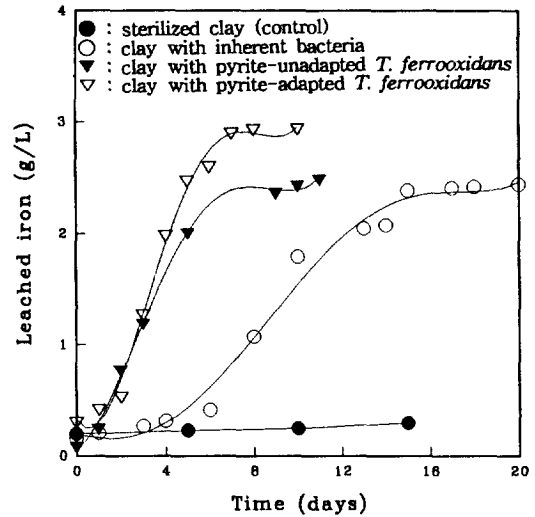


Fig. 1. Removal of pyritic sulfur from sterilized clay and unsterilized clay with inherent bacteria or *T. ferrooxidans*(slurry density=20%).

3. 결과 및 토의

3-1. 박테리아의 탈황능력

점토내의 자생균에 의한 pyrite의 제거 가능성과 pyrite에 적응시킨 *T. ferrooxidans*와 적응시키지 않은 *T. ferrooxidans*에 의한 pyrite 제거능력을 비교하였다. 박테리아의 산화작용에 의하여 추출된 철이온의 농도 변화를 Fig. 1에 도시하였다. *T. ferrooxidans*를 접종하지 않은 점토의 경우 약 4일 정도의 lag phase 후 pyritic sulfur의 산화가 본격적으로 시작되는 것이 관찰되었지만, 멸균된 점토에서는 탈황이 이루어지지 않았다. 이로부터 별도의 황 산화 박테리아의 접종 없이도 점토에 자생하는 균주만으로도 어느정도의 탈황이 가능함을 알 수 있었다. 배양액중의 철 농도는 자생균의 경우 17일, pyrite에 적응되지 않은 *T. ferrooxidans*는 10일, pyrite에 적응된 *T. ferrooxidans*는 7일 경과 후에 최대치에 도달하였다(Fig. 1). 이 때의 pyritic sulfur 제거율은 각각 76, 76, 87%이었다. 일정 시간이 지난 후 포화현상을 보이는 것은, pyritic sulfur의 고갈도 그 원인의 하나가 되겠지만, 반응이 진행됨에 따라 생성되는 황산으로 인해 pH가 과도하게 낮아진 것이 큰 이유일 것으로 생각한다. Fig. 1의 철 농도 변화로부터 얻은 최대 탈황속도는 점토 자생균의 경우 192 mg-pyritic S/L·day 이었고, pyrite에 적응되지 않은 *T. ferrooxidans*는 440 mg-pyritic S/L·day, 적응된 *T. ferrooxidans*는 637 mg-

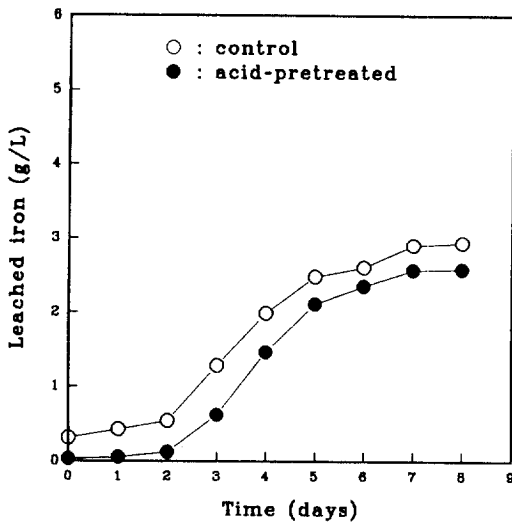


Fig. 2. Removal of pyritic sulfur without and with pretreatment by hydrochloric acid (slurry density=20%).

pyritic S/L·day이었다. Pyrite에 적응된 *T. ferrooxidans*를 사용할 경우에 점토로부터의 탈황속도와 제거율이 많이 향상됨을 알 수 있다.

3-2. 점토의 산처리 영향

석탄의 미생물 탈황의 경우, 석탄내에 함유되어 있는 갱석이나 중금속 또는 여러 종류의 유기화합물들이 박테리아에 저해작용을 하여 탈황능력이 현저하게 감소된다[7-8, 13, 25]. 이들 물질들은 탈황과정에서 낮은 pH의 배양액으로 추출되어 박테리아의 활성을 저해한다. 이러한 물질들은 산처리를 통하여 사전 제거가 가능하다. 해성점토에 함유되어 있는 여러 화합물들이 박테리아에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각각 0.1 N-HCl로 산처리한 점토와 산처리하지 않은 점토를 사용한 실험에서의 철 이온 농도 변화를 Fig. 2에 도시하였다. 염산처리를 한 경우에 철이온 농도가 일정한 차이를 두고 전반적으로 낮은 이유는 처리과정에서 점토내에 이미 존재하던 산화철이 씻겨 나갔기 때문이다. 산처리를 하지 않은 경우 최대 탈황속도는 743 mg-pyritic S/L·day이었고, 산처리한 점토의 경우 최대 탈황속도는 752 mg-pyritic S/L·day로 두 경우가 서로 유사한 값을 보였다. 이는 Table 1로부터 알 수 있듯이 해성점토에는 박테리아의 활성을 저해하는 중금속이나 유기 화합물들이 적다는 점과 일맥상통한다. 이는 또한 점토탈황의 경우 독성 유기물 제거를 위한 전처리 과정이 필요없으며, 고농도에서도 높은 탈황율을 얻을 수 있음을 의미한다.

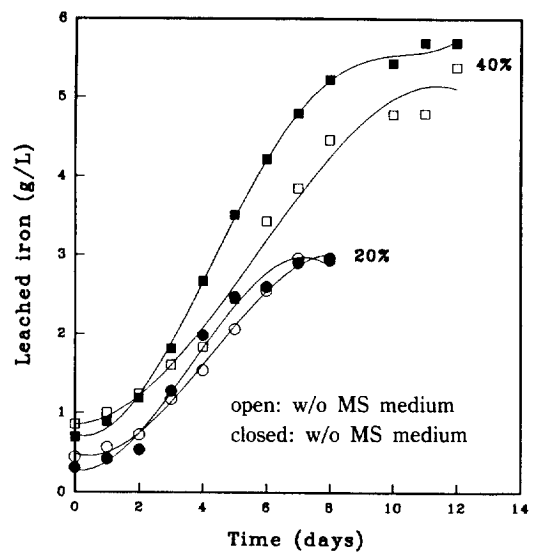


Fig. 3. Effect of nutrient salts addition on pyritic sulfur removal.

3-3. 배지의 영향

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 해성점토에는 여러 종류의 염이 함유되어 있다. 이들 염은 탈황균의 성장에 필요한 영양분으로 사용이 가능하다. 따라서, 점토에 함유되어 있는 염들이 점토의 탈황에 미치는 영향을 조사하였다. MS medium을 사용한 경우와 사용하지 않은 경우의 탈황속도를 Fig. 3에 보였다. 20% slurry 농도에서 MS 배지에서의 최대 탈황속도는 743 mg-pyritic S/L·day이었고, 염을 첨가하지 않은 배지에서는 457 mg-pyritic S/L·day이었다. 40% slurry 농도의 경우 MS 배지에서의 최대 탈황속도는 857 mg-pyritic S/L·day이었고, 염을 첨가하지 않은 배지에서는 560 mg-pyritic S/L·day이었다. 즉, 염을 첨가하지 않은 경우, MS 배지를 사용하여 얻은 최대 탈황속도의 약 60-65%이었다. 20%의 slurry 농도에서 MS medium을 사용하여 5일 동안에 70%를 제거하였고, MS medium을 사용하지 않은 경우에는 6일 동안에 70%를 제거하였다. 40% slurry 농도에서는 MS medium을 사용한 경우는 8일 동안에, 사용하지 않은 경우에는 12일 동안에 약 75%를 제거하였다. 결과적으로 점토내의 무기물들의 일부는 용해될 수 있고, 황 산화 박테리아에게 필요한 영양분의 상당 부분을 충당시킬 수 있음을 알 수 있다. 박테리아가 점토에 있는 염들을 영양분으로 사용하기 때문에 염을 제거하는 효과도 있어 보다 양질의 점토를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 별도로 공급해 주어야 할 영양분(염)의 양도 줄일 수 있으므로 비용면에서도 유리하다.

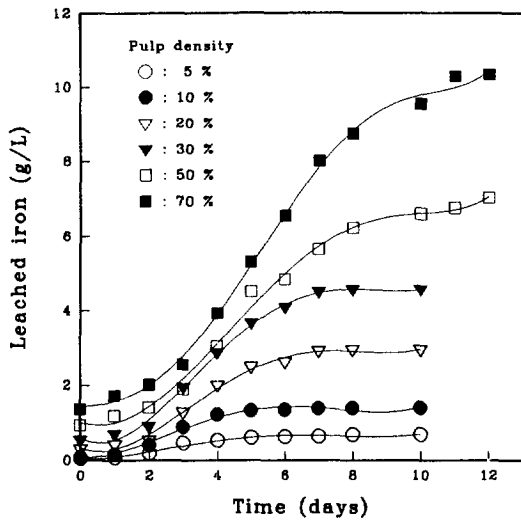


Fig. 4. Effect of clay slurry density on pyritic sulfur removal.

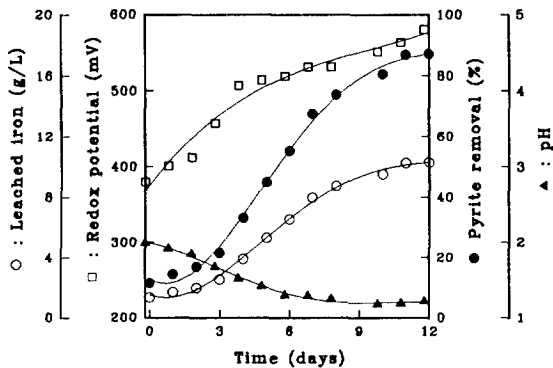


Fig. 5. Removal of pyrite at 70% slurry density.

염의 농도가 낮은 경우에는 염의 농도가 증가함에 따라 pyrite의 산화속도와 제거율이 증가하지만, 염의 농도가 너무 높을 때에는 탈황능력을 저하시키는 "jarosite 생성"을 유발하게 된다[26]. 점토 표면상의 jarosite 침전은 점토 내부로의 산소나 이산화탄소 등과 같은 영양분들의 물질전달을 방해하고, 박테리아가 pyrite 표면에 부착하는 것을 방해한다. 따라서, 가능한 한 배양액중의 염 농도는 낮게 유지하는 것이 바람직하다. 점토내의 염들로부터 박테리아가 필요로 하는 영양분의 상당 부분을 얻을 수 있기 때문에 일부 부족한 염들만을 보충하여 탈황을 수행하는 것이 바람직하다.

3-4. 점토 농도의 영향

점토 slurry 농도는 pyrite의 산화속도와 제거율, 입

Table 2. Effect of slurry density on the removal of pyritic sulfur by *T. ferrooxidans*

| Slurry density (w/v%) | Sulfate sulfur(sulfate) (mg/g-clay) | Pyritic sulfur(pyrite) (mg/g-clay) | Pyritic sulfur removal/duration (%/day) |
|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|---|
| 5 | 0.24(0.72) | 1.77(3.80) | 84.1/10 |
| 10 | 1.07(3.21) | 2.01(4.31) | 82.0/10 |
| 20 | 1.54(4.61) | 2.03(4.35) | 81.8/10 |
| 30 | 1.14(3.41) | 1.70(3.64) | 84.8/10 |
| 50 | 0.78(2.34) | 1.56(3.34) | 86.0/12 |
| 60 | 0.99(2.98) | 1.67(3.58) | 85.0/12 |
| 70 | 1.00(3.02) | 1.22(2.61) | 89.1/12 |
| Initial | 4.61(13.82) | 11.14(23.88) | |

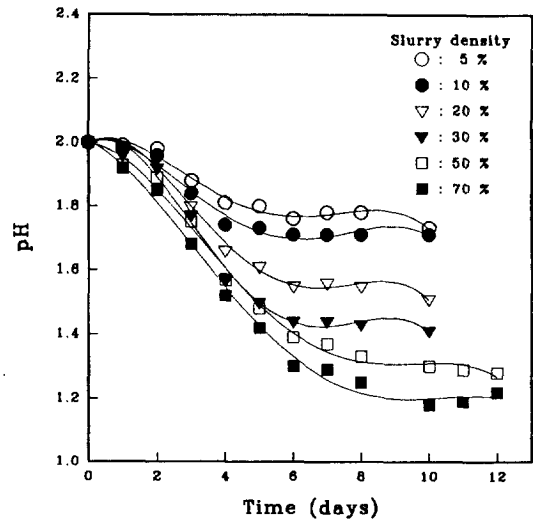


Fig. 6. pH variation during microbial desulfurization.

자의 혼합도 등에 큰 영향을 미치며, 미생물 탈황공정의 경제성과 밀접한 관련이 있다. 따라서, 점토의 탈황속도와 제거율에 대한 slurry 농도의 영향을 평가하기 위하여 여러 농도에서 실험을 수행하였다. Slurry 농도가 5-70%일 때의 배양액중의 철 이온 농도 변화를 Fig. 4에 보였고, 대표적인 한례로서 70%의 농도에서의 pH, redox potential, 철 이온 농도, pyrite의 제거율을 Fig. 5에 보였다. 점토의 slurry 농도가 증가할수록 추출된 철 이온의 농도는 증가하였다. Fig. 4에서 보듯이 낮은 slurry 농도에서는 5-6일 경과후에 철 이온 농도의 증가가 더이상 없이 거의 탈황이 완료되었고, 고농도의 경우에는 7-12일 경과후에 탈황이 더이상 진행되지 않았다. 결과적으로, slurry농도에 따라 7-12일 동안에 약 80-90%의 pyritic sulfur가 제거되었다(Table 2).

석탄탈황의 경우 고농도의 slurry에서는 입자의 뭉침

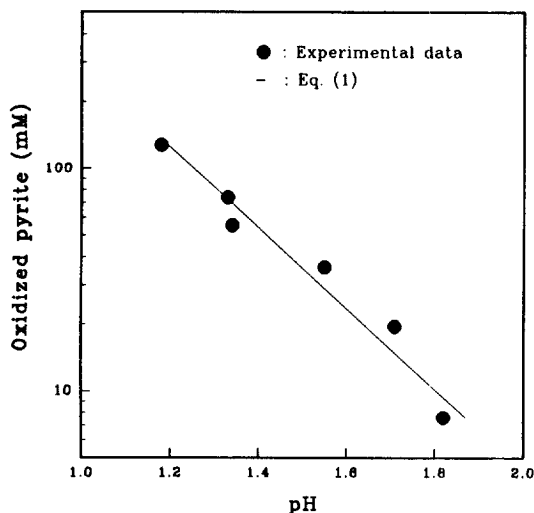


Fig. 7. pH vs. the amount of oxidized pyrite.

현상 그리고 석탄으로부터 침출된 유기물이 갖는 독성 등으로 인하여 탈황속도와 박테리아의 성장 속도가 감소하기 때문에 반응기의 단위 부피당 점토의 처리용량이 제한을 받는다. 이러한 특성때문에 석탄의 미생물 탈황공정은 20-30% 이하의 낮은 슬러리 농도에서만 박테리아의 활성을 유지할 수 있고 따라서 큰 반응기 부피를 필요로 한다. 이러한 단점때문에 석탄의 미생물 탈황이 많은 장점에도 불구하고 상업화가 되지 못하고 있다[13, 16]. Fig. 5로부터 알 수 있듯이 해성점토의 경우에는 70%의 slurry 농도에서 12일 동안에 약 87%의 pyrite를 제거할 수 있다. 따라서, 석탄의 경우에 비해서 고농도에서도 보다 효율적인 점토의 미생물 탈황이 가능하다.

3-5. 탈황율과 pH와의 관계

Fig. 4로부터 알 수 있는 바와 같이 pyrite가 박테리아에 의해 산화되는 동안에는 배양액의 pH가 급격하게 감소하다가, pyrite의 산화가 완료된 상태에서는 pH 변화가 없다. 이 사실은 점토의 미생물 탈황공정에서 매우 중요한 정보를 제공한다. pH의 변화가 둔화되는 지점에서의 박테리아에 의해 산화된 pyrite의 농도와 pH의 관계를 Fig. 7에 도시하였다. Pyrite의 산화 반응은 소모되는 pyrite와 같은 몰(mole)수의 수소이온(H^+)을 생산하므로 반응액중의 수소이온 농도는 (1)식으로 나타내진다.

$$[H^+] = [H^+]_0 + [FeS_2]_{consumed} \quad (1)$$

여기서 $[H^+]_0$ 는 초기 수소이온 농도를, $[FeS_2]_{consumed}$ 는

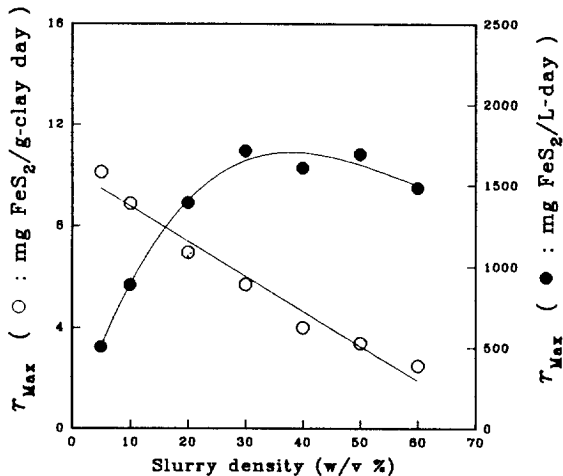


Fig. 8. Effect of slurry density on the rate of pyrite oxidation.

산화된 pyrite의 농도를 나타낸다. (1)식으로부터 반응액의 pH는 다음의 식으로 표현된다.

$$pH = -\log[H^+] = -\log([H^+]_0 + [FeS_2]_{consumed}) \quad (2)$$

비교적 제한된 pH 범위내에서는 큰 오차의 유발없이 (2)식을 선형화하여 (3)식과 같이 표현할 수 있다.

$$pH = A - K \log[FeS_2] \quad (3)$$

여기에서 A와 K는 상수이다. Fig. 7로부터 구한 K값은 0.552이다. 이 식을 이용하면 배양액이나 점토중의 sulfate나 철 이온의 농도를 직접 측정하지 않고서도, 단순히 pH의 변화로부터 점토의 탈황상태를 추정할 수 있다.

3-6. 탈황속도 및 속도론

Pyrite 산화속도에 대한 점토 slurry 농도의 영향을 Fig. 8에 보였다. 최대 pyrite 산화속도는 Fig. 4에 보인 배양액중의 철 이온 농도의 시간에 따른 변화로부터 계산하였다. 점토 단위 질량당 pyrite의 최대 산화속도는 점토농도의 증가에 따라 선형적으로 감소하였고(2.5-10.1 mg-FeS₂/g-clay day; 103-423 mg-FeS₂/g-FeS₂·day), 반응기 단위 부피당 최대 산화속도는 30%의 slurry 농도까지 거의 선형적으로 증가하여 30%에서 최대값 1,714 mg-FeS₂/L·day에 도달하였고, 그 이상의 농도에서는 약간 감소하였다. 이러한 경향들은 석탄의 미생물 탈황공정에서 석탄 slurry 농도의 증가에 따른 영향과 유사하다[6-8]. 단위 부피당 최대 산화속도는 slurry 농도에 따라 506-1,714 mg-FeS₂/L·day(270-914 mg-py-

ritic S/L·day)의 값을 보였다. 이는 같은 slurry 농도에서의 무연탄 탈황에서 얻은 값보다 매우 높은 값이다.

탈황속도와 점토농도간에 선형성이 유지되는 30%까지의 농도 범위에 대하여 (겉보기)속도상수값을 구하였다. 사용된 pyrite 산화에 대한 속도식은 1차식으로서 다음과 같다.

$$\gamma_c = K_c S_c S_r = 8.424 S_r \quad (4)$$

여기에서 γ_c 는 단위 부피당 최대 산화(탈황)속도, K_c (h^{-1})는 속도상수, S_r (mg-FeS₂/L)는 pyrite의 농도이다. 역청탄 탈황에 있어서 *T. ferrooxidans*에 대해 문헌에 보고된 속도상수, K_c 값은 2×10^{-3} - $2.5 \times 10^{-2} h^{-1}$ 이고 [14-16], *Sulfolobus acidocaldarius*의 경우에는 $2 \times 10^{-3} h^{-1}$ 이다[11]. Ryu[7]의 경우 역청탄에서 속도상수는 $3.3 \times 10^{-3} h^{-1}$ 로 문헌치와 비슷하지만, 무연탄의 경우 $3.773 h^{-1}$ 로 매우 크다. 해성점토의 탈황에서 얻은 속도상수는 $8.424 h^{-1}$ 로서 무연탄에 대한 Ryu의 결과보다 약 2.23배 크다. Table 1에 보인 바와 같이 본 연구에서 사용한 해성점토 중의 유기물질 함량은 약 1.5%로서 무연탄(6-12%) 보다 훨씬 낮다. 즉, 점토에는 박테리아의 활성을 저해할 유기물의 양이 작기 때문에 높은 탈황속도를 얻을 수 있는 것으로 생각된다[7,8].

3-7. 점토의 미생물 탈황공정

본 연구의 결과들은 해성점토를 체질(sieving)이나 floatation에 의해 pyrite 덩어리들을 제거하지 않은 상태에서 얻은 결과들이다. Pyrite의 생물학적 산화반응은 표면적과 밀접한 관련이 있다[7,27]. Pyrite 덩어리는 박테리아가 이용할 수 있는 표면적이 작기 때문에, 박테리아를 사용하여 산화시키는데는 많은 시간이 소요된다. 따라서, 석탄의 미생물 탈황공정과 마찬가지로 sieving이나 floatation 공정을 통하여 점토로부터 pyrite 덩어리를 제거하거나, 분쇄공정을 통하여 pyrite를 곱게 분쇄하여 박테리아가 이용할 수 있는 pyrite의 표면적을 크게 해주면 미생물 탈황공정을 통하여 보다 양질의 점토를 얻기가 용이할 것이다.

점토의 미생물 탈황을 위해 가능한, 상업용 규모의 공정을 Fig. 9에 제안하였다. 이 탈황공정은 아래의 다섯 단계로 구성되어 있다.

- (1) 점토 slurry 제조
- (2) pyrite 덩어리와 불순물 입자들을 분리하기 위한 sieving
- (3) slurry 생물반응기에서의 미생물 탈황
- (4) 점토의 세척과 액상/고상의 분리
- (5) 폐수 처리(최종 산화물인 황산과 철의 분리)

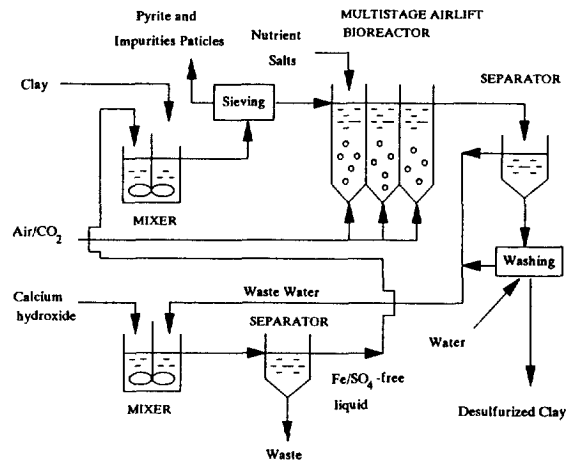


Fig. 9. A suggested process schematic for microbial desulfurization of marine clay with a multistage airlift bioreactor.

점토의 미생물 탈황공정은 1차 반응으로서 plug flow reactor가 가장 적합하다. 그러나, 주입되는 점토가, 박테리아가 부착된 반응기내의 기존의 점토입자와의 혼합에 의해 점종이 될 수 없는 문제점이 있다. 또한, 반응속도가 여타 생물 반응에 비해 느리기 때문에 긴 체류시간을 필요로 한다. 따라서, 다단계의 혼합형 반응기를 사용하는 것이 바람직하다. 반응기로는 점토 입자의 균일한 혼합을 유지할 수 있고, 산소와 이산화탄소와 같은 영양분들의 공급이 용이하며, 온도와 pH와 같은 공정변수들의 조절이 용이한 airlift 생물반응기가 적당하다. 탈황된 해성점토는 세척공정을 거친 후 건조공정 없이 세라믹 재료 제조공정에 곧바로 쓰일 수 있을 것이다.

4. 결 론

황 산화 박테리아 *Thiobacillus ferrooxidans*를 사용한 미생물 탈황공정을, 해성점토에 다량 함유되어 황과 철 성분을 제거함으로써 양질의 점토를 생산하는데 적용할 수 있다. *T. ferrooxidans*의 점종없이 점토내의 자생균만에 의해서도 어느정도 pyrite의 제거가 가능하나 속도가 느리다. *T. ferrooxidans*의 성장을 위해 필요한 영양분의 상당 부분을 점토에 함유되어 있는 염들로부터 얻을 수 있다. 배양액의 pH와 산화된 pyrite 농도의 관계는 $pH = A - K \log [FeS_2]$ 로 표현되며, 따라서 pH로부터 산화된 pyrite의 양을 추정할 수 있다. 산화속도는 pyrite의 농도에 대해 1차식으로 표현될 수 있다. 점토에는 박테리아의 활성을 저해하는 유기물의 함량이

작기 때문에 탈황속도가 석탄의 경우보다 매우 빠르다. 사전에 pyrite에 충분히 적응시킨 *T. ferrooxidans*를 사용하면 5-70%의 점토 slurry의 농도에서 7-12일 동안에 80-90%의 pyrite를 제거할 수 있다.

참고문헌

- Groudev, S. N. and Groudev, V. I.: *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, **16**, 91(1985).
- Torma, A. E.: *Adv. Biochem. Eng.*, **6**, 1(1977).
- Agate, A. D. and Khinvasara, N. J.: *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, **16**, 91(1985).
- Beyer, M., Ebner, H. G. and Klein, J.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **24**, 342(1986).
- Ryu, H. W., Yoo, H. J., Chang, Y. K. and Kim, S. D.: Proc. 3rd Asian Conference on Fluidized Bed and Three-Phase Reactors(Chun, H. S. and Kim, S. D., eds.), 628-642, KyongJu, Korea(1992).
- Ryu, H. W., Chang, Y. K. and Kim, S. D.: *Korean Inst. of Energy Engineering*, **1**, 135(1992).
- Ryu, H. W.: "Microbial Desulfurization of Coal and Development of a High Performance Bubble Column Bioreactor", Ph.D. Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon, Korea(1993).
- Ryu, H. W., Chang, Y. K. and Kim, S. D.: *Fuel Processing Technology*, **36**, in press(1993).
- Ryu, H. W., Chang, Y. K. and Kim, S. D.: *Hwahak Konghak*, **31**(3), 325(1993).
- Kargi, F. and Robinson, J. M.: *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 2115(1982).
- Kargi, F. and Robinson, J. M.: *Biotechnol. Bioeng.*, **27**, 41(1985).
- Larsson, L., Olsson, G., Holst, O. and Kalsson, H. T.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**, 697(1990).
- Andrews, G. F., Darroch, M. and Hansson, T.: *Biotechnol. Bioeng.*, **32**, 813(1988).
- Andrews, G. F. and Maczuga, J.: *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, **12**, 337(1982).
- Detz, C. M. and Barvinchak, G.: *Min. Congr. J.*, **65**, 75(1979).
- Klein, J., Beyer, M., Afferden, M. V., Hodek, W., Seewald, F. H., Wolff, H., Fischer, E. and Juntgen, H.: in "Biotechnology", vol. 6b, (Rehm, H. J. and Reed, G. eds.) VCH, Weinheim, FRG, pp. 497-567 (1988).
- Uhl, W., Hone, H. J., Beyer, M. and Klein, J.: *Biotechnol. Bioeng.*, **34**, 1341(1989).
- Monticello, D. J. and Finnerty, W. R.: *Ann. Rev. Microbiol.*, **39**, 371(1985).
- Cho, K. S., Zhang, L., Hirai, M. and Shoda, M.: *J. Ferment. Technol.*, **71**, 44(1991).
- Cho, K. S., Hirai, M. and Shoda, M.: *J. Ferment. Technol.*, **71**, 384(1991).
- Imaizumi, T.: *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, **16**, 363 (1985).
- Silverman, M. P. and Lundgren, D. G.: *J. Bacteriol.*, **77**, 642(1959).
- ASTM, "Standard Method for Forms of Sulfur in Coal", ASTM Annual Book, D2492,05, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 350(1985).
- Furman, N. H.: "Standard Methods of Chemical Analysis", vol. I, 6th ed., 553-555, Robert E. Krieger Publishing Co., Huntington, New York(1962).
- Chandra, D. and Mishra, A. K.: in "Bioprocessing and Biotreatment of Coal"(ed. by Donald L. Wise), 631-652, Marcel Dekker INC., New York and Basel(1990).
- Lacey, D. T.: *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 29(1970).
- Hoffman, M. R., Faust, B. C., Panda, F. A., Koo, H. H. and Tsuchiya, H. M.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **42**, 259(1981).
- Personal Communication with Prof. Tadahihiro Mori, Environmental Biotechnology Laboratory, Shimane University, Japan.