

*Thiobacillus ferrooxidans*의 Ferrous Iron 산화에 대한 계면활성제의 영향

류희욱 · 이태호 · 장용근 · 김상돈[†]

한국과학기술원 화학공학과 및 생물공정연구센터
(1994년 4월 27일 접수, 1994년 7월 26일 채택)

Effects of Surfactants on Oxidation of Ferrous Iron by *Thiobacillus ferrooxidans*

Hee Wook Ryu, Tae Ho Lee, Yong Keun Chang and Sang Done Kim[†]

Department of Chemical Engineering and Bioprocess Engineering Research Center,
Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon 305-701, Korea
(Received 27 April 1994; accepted 26 July 1994)

요 약

청정석탄(clean coal)을 생산하기 위한 석탄의 미생물 탈황공정에서 석탄 슬러리의 점도를 낮출 수 있는 계면활성제들을 찾기 위하여, coal-water-mixture의 제조에 사용되는 11종의 계면활성제들이 철산화 박테리아인 *Thiobacillus ferrooxidans*의 ferrous iron 산화에 미치는 영향을 조사하였다. 음이온성 계면활성제인 CWM 1001 (polymer sulfonate Na salt), CWM 1002[formaldehyde condensate of sodium naphthalene sulfonate(n=4-5)], CWM 1102[formaldehyde condensate of sodium naphthalene sulfonate(n=10-20)]는 10 ppm의 낮은 농도에서도 *T. ferrooxidans*의 강한 저해물질로 작용하였다. 대부분의 계면활성제들은 10-100 ppm의 낮은 농도에는 ferrous iron의 산화를 촉진하였고, 계면활성제의 농도 증가에 따라 ferrous iron의 산화속도가 급격히 감소하였다. 음이온성 계면활성제인 CWM 1104[formaldehyde condensate of sodium naphthalene sulfonate, n=1]와 CWM 1105(sodium polyacrylate), 비이온성 계면활성제인 TW 1020(polyoxyethylene sobitaneoleate)는 1,000 ppm까지 ferrous iron의 산화를 다소 촉진하거나 영향이 없었다. 500 ppm 이상의 Monopol NP 1060(non-ylphenol ethylene oxide adduct)을 첨가하였을 때, ferrous iron의 산화속도가 다소 감소하였다. 이들 네 종류(CWM 1104, CWM 1105, TW1020, NP 1060)의 계면활성제들은 석탄의 미생물 탈황공정에서 고농도 석탄 슬러리의 유동성을 향상시키기 위해 사용이 가능한 것으로 평가되었다.

Abstract—Influences of a number of surfactants on the oxidation of ferrous iron by *Thiobacillus ferrooxidans* were investigated. The goal was to select appropriate surfactants for a microbial coal desulfurization process. Anionic surfactants such as CWM 1001(polymer sulfonate Na salt), CWM 1002[formaldehyde condensate of sodium naphthalene sulfonate (n=4-5)], and CWM 1102[formaldehyde condensate of sodium naphthalene sulfonate(n=10-20)] strongly inhibited the oxidation of ferrous iron to ferric iron by *T. ferrooxidans*. Most of the surfactants tested slightly promoted the oxidation at low concentrations of 10-100 ppm, but significantly inhibited as increasing their concentrations. Other anionic surfactants such as CWM 1104(formaldehyde condensate of sodium naphthalene sulfonate, n=1) and CWM 1105(sodium polyacrylate), and a nonionic surfactant, TW 1020(polyoxyethylene sobitaneoleate), up to 1,000 ppm either had no effect on or slightly promoted

the oxidation. The oxidation rate of ferrous iron was slightly reduced when a nonionic surfactant, Monopol NP1060(nonylphenol ethylene oxide adduct), was added over 500 ppm. These surfactants, CWM 1104, CWM 1105, TW 1020, and NP1060, were found to be used to improve the fluidity of coal slurry in a microbial coal desulfurization process with no harmful effects.

1. 서 론

석탄의 연소시 발생하는 아황산 가스를 억제하여 대기 오염을 방지하고, 고농도 석탄의 활용을 증대시키기 위하여 철산화균을 이용하여 석탄으로부터 황을 제거하여 청정석탄을 생산하려는 많은 연구들이 진행되었다[1-11]. 미생물을 이용한 석탄의 탈황공정은 슬러리상에서의 석탄농도(pulp density)에 의해 많은 영향을 받는다. 고농도의 석탄 슬러리에서 미생물 탈황공정이 가능하다면, 미생물 탈황공정이 탈황속도가 느리고 반응기의 부피가 크다는 단점을 극복할 수 있으므로 경제성을 향상시킬 수 있을 것이다. 그러나 불행히도 석탄의 미생물 탈황에 대한 대부분의 연구들은 석탄 슬러리의 농도가 5-30%(w/v)사이의 낮은 농도에 대한 것이고, 소수의 연구진만이 30% 이상의 높은 석탄농도에서 탈황특성에 관한 연구를 하고 있다[6, 9-11]. 예를 들면, Andrews 등[6]은 공기가 주입되는 교반 반응기에서 50% 농도까지 조업하였으나 약 40일 동안에 겨우 40-60% 정도의 낮은 탈황율을 얻었고, 석탄 슬러리 농도가 증가할수록 탈황율은 급격히 감소함을 보고하였다. Beyer 등[7]도 고농도의 석탄 슬러리에서 조업이 가능하도록 airlift bioreactor의 gas sparger를 약간 변형시켜 50% 농도에서도 균일한 혼합이 이루어 지도록 하였다고 주장하였지만, 정확한 데이터가 제시되지 않았고 석탄의 슬러리 농도의 증가에 따라 탈황속도와 황 제거율이 급격하게 감소하였다. 이러한 현상들은 석탄의 생물학적 탈황반응에서 석탄 슬러리의 농도가 증가함에 따라 석탄 입자의 유동성이 감소하기 때문이다. 따라서, 물질전달 저항이 증가함에 따라 산소와 탄소원인 CO₂ 등의 공급이 원활하지 못하여 석탄의 탈황율의 감소를 초래한다. 석탄의 일간 처리량을 증가시키기 위해서는 높은 농도의 석탄 슬러리에서도 탈황효율이 감소하지 않는 방법을 찾아야 한다. 즉, 고농도의 석탄 슬러리의 석탄 입자가 침전이 없이 균일하게 슬러리상에 현탁되도록 하는 것이 중요하므로 계면활성제를 첨가하여 고농도의 석탄 슬러리의 유동성을 높이는 방법이 고려될 수 있다. 계면활성제는 입자의 응집을 막고 더 많은 표면적을 노출시켜 입자의 흡윤과 분산을 증가시킨다. 그리고, 고체 기질에 미생물의 부착을 증진시켜 미생물의 성장속도를 증가시키므로 석탄탈황을 향상시킬 수

있을 것이다. 일부 보고에 의하면 계면활성제는 *Thiobacillus ferrooxidans*에 의한 석탄의 pyrite 산화반응에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[12-15]. 계면활성제가 철산화 박테리아에 미치는 영향은 황 화합물의 산화를 촉진하는 경우와 반대로 저해 작용을 하는 두 가지 경우로 분류된다. Chandra와 Mishra[14]의 경우에는 Tween 80을 약 100 ppm을 첨가하면, 석탄의 pyrite 제거율이 약 10-20% 정도 향상되는 것으로 알려져 있고, Wakao 등[12]은 Tween 20이나 sugar ester를 가하면 pyrite의 산화를 촉진한다고 보고하였다. 그러나 다른 연구진에 의하면, Tween 계통의 계면활성제들의 대부분이 *T. ferrooxidans*에 저해작용을 하고[15-17], ferrous iron의 산화를 촉진하는 경우도 대부분 낮은 농도의 계면활성제의 첨가시에만 국한된다. 철산화 박테리아에 강한 저해작용을 하는 계면활성제들은 탄광의 산성폐수의 방지에 사용이 가능한 것으로 알려져 있다[18]. 석탄의 탈황에 계면활성제를 사용하기 위해서는 각각의 계면활성제가 *T. ferrooxidans*와 같은 철산화 박테리아에 미치는 영향을 조사하여야 한다.

본 연구에서는 고농도의 석탄 슬러리에서도 석탄입자가 침전되지 않고, 슬러리상에 균일하게 현탁할 수 있도록 CWM(coal-water-mixture)의 제조에 사용되는 계면활성제의 사용을 고려하였다. 몇몇 연구자들에 의해 CWM의 pipe line을 통한 수송과정에서의 탈황공정을 제안하였지만[19], CWM에 첨가되는 계면활성제와 같은 첨가제가 미생물의 활성과 탈황능력에 미치는 영향에 대해 보고된 연구결과는 없다. 따라서, 고농도의 석탄 슬러리와 CWM의 수송과정에서 미생물 탈황의 적용 가능성을 검토하기 위하여 CWM의 제조에 사용되는 계면활성제가 *T. ferrooxidans*의 황 산화능력에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 균주의 배양

Ferrous iron의 탈황에 사용된 균주는 *T. ferrooxidans* (ATCC 19859)이다. 균주의 성장 배지는 Silverman과 Lundgren[17]이 사용한 9 K medium을 사용하였다. 9 K medium의 조성은 mineral salt medium[(NH₄)₂SO₄, 3.0 g/L; KCl, 0.10 g/L; K₂HPO₄, 0.50 g/L; MgSO₄·7H₂O,

Table 1. Components of surfactants used for manufacture of CWM

Surfactants		
Common name	Component	HLB
CWM 1001	Polymer sulfonate Na salt	anionic
CWM 1002	Formaldehyde condensate of sodium naphthalene sulfonate	anionic
	$\text{SO}_3\text{Na} \text{---} (\text{CH}_2 \text{---} \text{C}_{10}\text{H}_7 \text{---} \text{SO}_3\text{Na})_n \text{---} \text{H}$ <p style="text-align: right;">$n=4\sim5$</p>	
CWM 1102	〃 $n=10\sim20$	anionic
CWM 1104	〃 $n=1$	anionic
CWM 1105	Sodium polyacrylate	
	$\text{H} \text{---} (\text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{COONa})_n \text{---} \text{H}$	
Monopol NP 1013	$\text{C}_9\text{H}_{19} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O}(\text{EO})_n\text{H}$ <p style="text-align: center;">where EO: ethylene oxide</p>	7.83 nonionic
Monopol NP 1060	Nonylphenol EO(50) adduct	18.30 nonionic
Monopol OP 1013	$\text{C}_8\text{H}_{17} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O}(\text{EO})_n\text{H}$	7.83 nonionic
Monopol LM 1013	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N} \begin{cases} \text{---} (\text{EO})_m\text{H} \\ \text{---} (\text{EO})_n\text{H} \end{cases}$	7.40 nonionic
TW 1020	Polyoxyethylene sobitaneoleate	nonionic
Cemesol		nonionic

O, 0.50 g/L; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.01 g/L) 과 에너지원인 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 45 g/L로 이루어져 있다. *T. ferrooxidans*는 9 K medium을 1 N H_2SO_4 로 pH 2.0으로 조절하고, 온도 28 °C, 150 rpm의 조건으로 shake-flask에서 배양했다. 이 배양액을 약 20분간 12,000 rpm에서 원심분리하여 균체를 회수하고, mineral salt medium으로 현탁한 후 다시 원심분리하였다. 위 과정을 2회 반복하여 FeSO_4 가 산화하여 생성된 침전물을 제거한 후, 10^6 cells/ml 농도로 농축하여 종균으로 사용하였다.

2-2. Ferrous iron의 산화 능력에 미치는 계면활성제의 영향

CWM의 제조시 사용되는 석탄입자의 침전을 방지하여 장기간 보관이 가능하도록 하기 위해 사용되는 계면활성제를 미생물 탈황공정에서 고농도의 석탄 농도에서도 균일한 혼합과 탈황속도의 유지 가능성을 조사하기 위하여 사용하였다. 계면활성제는 CWM 제조를 위해 사용되는 안정화제들을 사용하였고, 그 종류를 Table 1에 제시하였다.

250 ml의 shake flask에 100 ml의 9 K medium을 넣고, 계면활성제를 각각 10-10,000 ppm까지 첨가하고, pH를 2.0으로 조절하였다. 농축된 *T. ferrooxidans*의 cell suspension을 10%(v/v)를 접종하여 28 °C, 200 rpm의 shaker에서 배양하였다. 약 2-3시간 간격으로 pH와 redox potential을 측정하고, 시료를 채취하였다.

2-3. 석탄의 탈황에 미치는 계면활성제의 영향

위 연구의 결과로부터 *T. ferrooxidans*의 ferrous iron의 산화를 촉진하거나 영향을 미치지 않은 계면활성제를 석탄 슬러리에 첨가하여 탈황특성을 조사하였다. 이때의 석탄 슬러리 농도는 70%(w/v)이고, 계면활성제의 농도는 100 ppm에서 5,000 ppm까지 첨가하였다. 본 연구에서 사용된 석탄은 삼척의 한양탄광으로부터 생산된 무연탄이다. 석탄의 입자크기는 0.2-0.5 mm이고, FeS_2 의 함량은 3.7 wt%이다. 24시간 간격으로 redox potential과 pH를 측정하였고, 1 ml씩 시료를 채취하였다.

2-4. 분석법

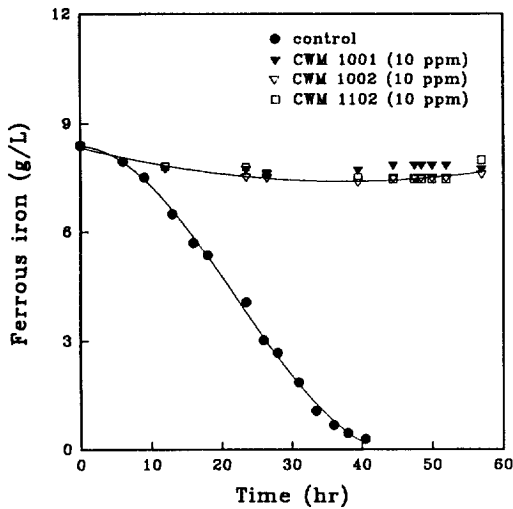


Fig. 1. Effect of anionic surfactants on the oxidation of ferrous iron.

배양액에서의 총 철(Fe)농도와 Fe^{2+} 농도는 UV/VIS spectrophotometer(Spectronic 21 UVD)를 사용하여 Muir와 Andersen에 의해 제안된 흡광도법으로 분석하였다[20]. 배양액에서의 Fe^{2+} 이온의 농도는 배양액 0.1 ml에 *o*-phenanthroline reagent 0.4 ml를 섞고, 증류수로 2.0 ml를 가한 후, vortex mixer로 교반한 후 510 nm에서 흡광도를 분석하였다. 수용액 내의 철의 총량을 분석하기 위해서 Fe^{3+} 를 환원제인 10% hydroxylamine hydrochloride 수용액을 사용하여 Fe^{2+} 로 환원한 후에 Muir와 Andersen의 방법[20]으로 철의 총량을 분석하였다. *o*-Phenanthroline 방법에 의해서 철의 총량과 Fe^{2+} 이온을 분석한 후에 Fe^{3+} 이온의 양은 총량과 Fe^{2+} 이온의 양 사이의 차로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 음이온성 계면활성제의 영향

3-1-1. Sulfonate-group을 함유한 계면활성제의 영향

Fig. 1에 sulfonate group을 함유한 계면활성제 CWM 1001, CWM 1002 및 CWM 1102가 첨가된 9 K medium에서 ferrous iron의 시간에 따른 산화과정을 도시하였다. 계면활성제가 첨가되지 않은 control의 경우에 약 35시간 경과후에 약 90% 이상의 ferrous iron 산화율을 보였다. 반면에 이들 세 종류의 계면활성제들은 10 ppm의 낮은 농도에서도 ferrous iron의 산화는 거의 이루어지지 않았다. 이들 음이온성 계면활성제들은 *T. ferrooxidans*에 강력한 inhibitor로 작용하는 것을 알 수 있었다. 따라서, 이들 계면활성제는 미생물 탈황공

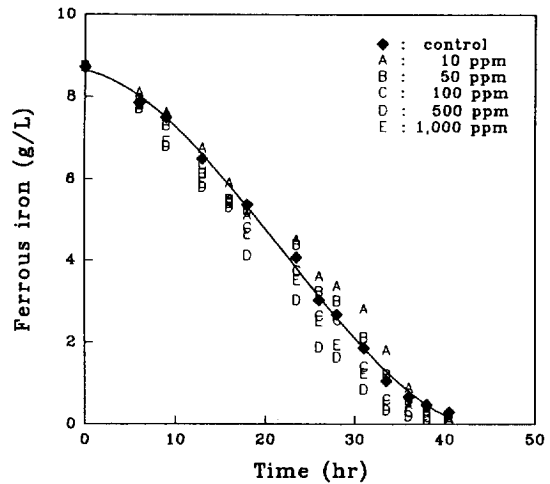


Fig. 2. Effect of CWM 1104 on the oxidation of ferrous iron.

정에서 석탄슬러리의 유동성을 향상시키기 위해 사용할 수 없다.

CWM 1001, CWM 1002 및 CWM 1102는 모두 sulfonate group을 4개 이상 함유하고 있는 물질들로 Dugan [18]이 사용한 sulfonate group을 함유한 ABS와 유사한 결과를 보이고 있지만, 약 3주 경과후에도 sulfate의 생성은 전혀 없고, *T. ferrooxidans*의 강력한 inhibitor로 작용하였다. 결과적으로 이들 음이온성 계면활성제는 석탄의 폐기물 매립지나, 폐광 등에서 철 산화 박테리아에 의해서 발생하는 산성폐수의 방지에 효과적으로 사용이 가능할 것으로 보인다.

CWM의 안정화제로 사용되는 음이온성 계면활성제 중의 하나인 CWM 1104가 *T. ferrooxidans*의 ferrous iron의 산화에 미치는 영향을 Fig. 2에 도시하였다. CWM 1104는 음이온 계면활성제로 Table 1에 제시한 바와 같이 CWM 1002와 CWM 1102와 유사한 sodium naphthalene sulfonate group을 갖는 물질이지만, $n=1$ 인 물질로 각각 $n=4-5$, $n=10-20$ 인 CWM 1002와 CWM 1102의 두 물질이 *T. ferrooxidans*에 대하여 강력한 저해 작용을 하는 것과는 달리 오히려 ferrous iron의 산화를 촉진하거나 영향을 미치지 않는다. 계면활성제가 첨가되지 않은 control의 경우에 ferrous iron의 초기 산화 속도는 $0.25 \text{ g/h}\cdot\text{L}$ 인데 반하여, CWM 1104는 500 ppm에서 약 $0.3 \text{ g/h}\cdot\text{L}$ 의 가장 높은 탈황속도를 갖고, 1,000 ppm 이하의 다른 농도에서는 control과 유사한 값을 갖는다. 500 ppm을 첨가한 경우 22시간 경과 후 약 65%의 ferrous iron이 ferric iron으로 산화하였고, 계면활성제가 첨가되지 않은 control은 약 53%가 산화되었

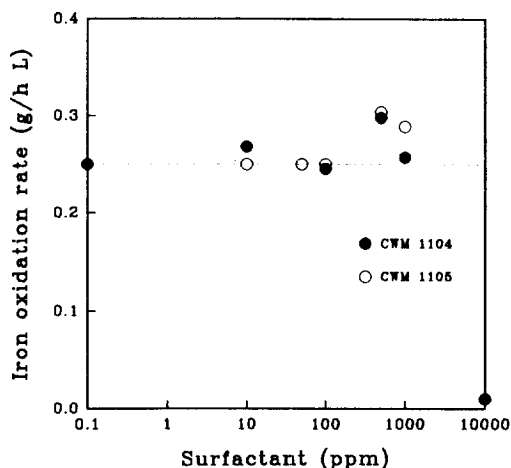


Fig. 3. Effect of CWM 1104 and CWM 1105 on the oxidation rate of ferrous iron.

다. 따라서, 이 계면활성제는 석탄의 미생물 탈황공정에 사용이 가능할 것이다.

3-1-2. Sodium polyacrylate의 영향

Sodium polyacrylate(CWM 1105)의 첨가에 따른 ferrous iron의 초기 산화속도를 Fig.3에 보였다. CWM 1105는 500 ppm에서 약 0.3 g/h·L의 가장 높은 탈황속도를 갖고, 1,000 ppm이하의 다른 농도에서는 control과 유사한 값을 갖는다. 즉, 이 계면활성제도 CWM 1104와 마찬가지로 1,000 ppm까지는 ferrous iron의 산화를 약간 촉진하거나 영향을 미치지 않지만 10,000 ppm에서는 강한 저해작용을 받았다. 지금까지 발표된 문헌에 의하면[16, 17], *T. ferrooxidans*와 같은 철 산화 박테리아에 대한 계면활성제의 영향에 관한 대부분의 연구 결과들은 계면활성제가 100 ppm이하의 낮은 농도로 첨가한 경우에만 ferrous iron의 산화를 촉진하고, 대부분 저해작용을 하는 것으로 알려져 있다. 그러나, CWM 1105는 상대적으로 높은 농도까지 *T. ferrooxidans*에 저해작용을 하지 않기 때문에 고농도의 석탄 탈황공정에 적용이 가능할 것으로 보인다.

3-2. 비이온성 계면활성제의 영향

3-2-1. Monopol 계통의 계면활성제의 영향

CWM의 제조에 사용되는 Monopol 계통의 비이온성 계면활성제 4종을 *T. ferrooxidans*의 ferrous iron 산화에 미치는 영향을 조사하였다. Monopol NP계통의 계면활성제는 alkylphenol에 ethyleneoxide(EO)를 부가반응시켜 얻은 계면활성제이다. 대표적인 예로 Monopol OP1013과 Monopol NP1013의 농도 변화에 따른 *T. ferrooxidans*의 ferrous iron의 산화에 미치는 영향을

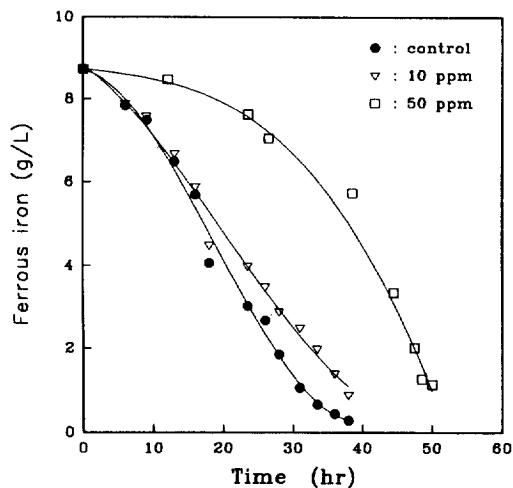


Fig. 4. Effect of Monopol OP1013 on the oxidation of ferrous iron.

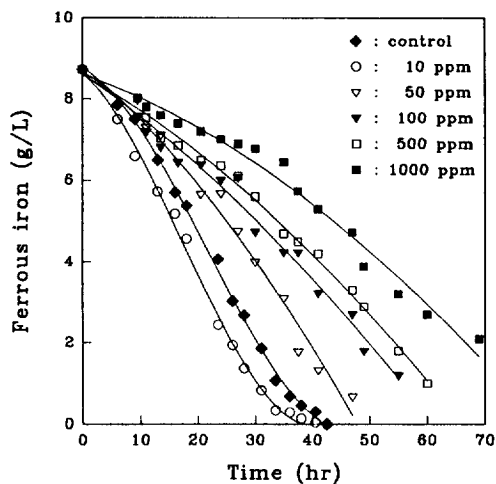


Fig. 5. Effect of Monopol NP1013 on the oxidation of ferrous iron.

Fig. 4와 5에 보였고, 계면활성제의 농도에 따른 ferrous iron의 초기 산화속도를 Fig. 6에 나타내었다.

Monopol OP1013은 10 ppm의 소량 첨가시에 ferrous iron의 산화가 다소 지연되고, 50 ppm에서는 lag phase가 증가하였다. Monopol NP1013은 10 ppm을 첨가한 경우에는 22시간 경과 후에 ferrous iron이 ferric iron으로 약 72%가 산화한 반면, 계면활성제를 첨가하지 않은 control의 경우에는 약 53%가 산화하였다. 그러나 계면활성제의 농도가 증가할수록 *T. ferrooxidans*에 저해작용을 하였다.

Monopol NP1013과 LM1013은 10 ppm에서 각각

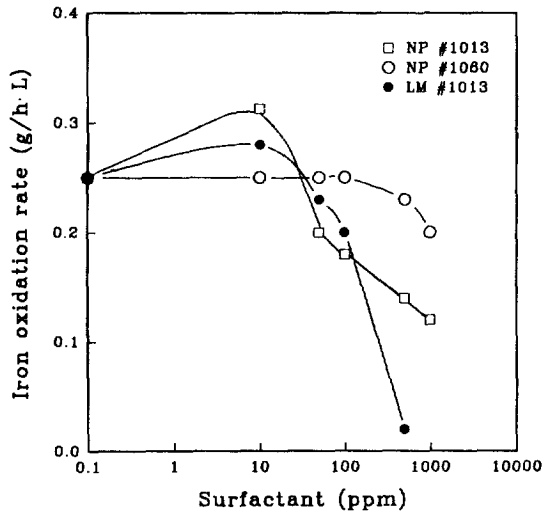


Fig. 6. Effect of nonionic surfactants on the oxidation rate of ferrous iron.

0.31 g/h·L, 0.28 g/h·L의 최대 산화속도가 관찰되었고, 계면활성제의 첨가량이 증가함에 따라 ferrous iron의 산화속도가 현저하게 감소하였다. 반면에 Monopol NP 1060은 100 ppm까지는 첨가량에 관계없이 control에서 얻은 산화속도와 유사한 일정한 값을 얻을 수 있었고, 500 ppm 이상에서는 계면활성제의 농도 증가에 따라 ferrous iron의 산화속도는 다소 감소하였다. Monopol 계통의 계면활성제 중 NP1060은 상대적으로 높은 농도인 1,000 ppm에서도 비교적 높은 산화속도를 유지할 수 있음을 알 수 있었다. 흥미로운 사실은 Monopol 계통의 계면활성제가 *T. ferrooxidans*의 ferrous iron 산화에 미치는 영향은 HLB(hydrophilic lipophilic balance)와 밀접한 관계가 있다는 점이다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이, Monopol 계통의 계면활성제의 HLB 값은 NP1060>NP1013, OP1013>LM1013 순이다. HLB는 계면활성제의 특성에 중요한 요소로, ethylene oxide계에서 부가된 ethylene oxide의 mole수가 많아질수록 HLB 값은 증가한다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 친유성이 낮을수록 계면활성제의 농도 증가에 따라 ferrous iron의 산화속도가 급격하게 감소하였다. NP1060은 다른 Monopol 계통의 계면활성제보다 친유성이 약 2.5배 정도 높는데, *T. ferrooxidans*는 친유성이 높은 Monopol NP1060에 의해 저해를 적게 받는 것을 알 수 있다. CWM의 제조시에 석탄입자의 안정성(유동성)은 HLB 값이 클수록 높은 안정성을 보이고, CWM의 유동성을 높이기 위해 사용 가능한 계면활성제의 HLB 값은 16 이상이므로, 사용된 Monopol 계통의 계면활

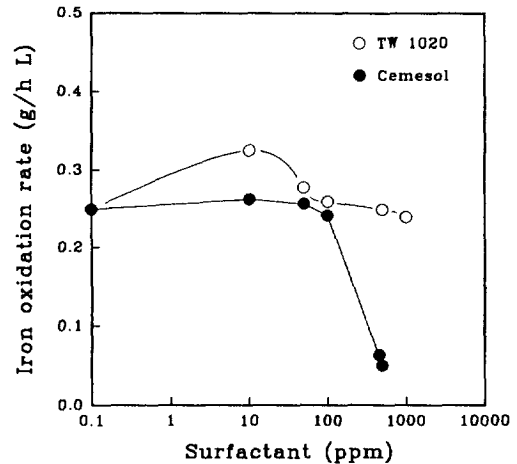


Fig. 7. Effect of TW1020 and Cemesol on the oxidation rate of ferrous iron.

성제 중 석탄입자의 유동성을 높이기 가장 적합한 계면활성제는 Monopol NP1060이다. 따라서, Monopol NP1060은 *T. ferrooxidans*에 대한 저해작용이 적고, 유동성이 우수하기 때문에 석탄 슬러리상의 미생물 탈황 공정에 사용이 가능한 계면활성제 중 하나로 고려할 수 있다.

3-2-2. 기타 비이온성 계면활성제의 영향

Polyoxyethylene sobitaneoleate(TW1020)과 Cemesol이 첨가된 9 K medium에서 계면활성제의 농도 변화에 따른 ferrous iron의 초기 산화속도를 Fig. 7에 도시하였다. TW1020은 10 ppm첨가시 최대 산화속도 0.313 g/h·L를 보이고, 농도의 증가에 따라 점차 감소하여 1,000 ppm에서는 control과 비슷한 0.25 g/h·L의 산화속도를 얻었다. Cemesol의 경우에는 Cemesol은 100 ppm이하에서는 control과 유사한 0.25 g/h·L의 값을 갖고, 500 ppm이상에서는 급격하게 산화속도가 감소하였다. 즉, TW1020은 1,000 ppm의 고농도 첨가시에도 큰 ferrous iron의 산화속도에 미치는 영향이 적고, 낮은 농도에서는 ferrous iron의 산화를 촉진하기 때문에 본 연구의 목적에 부합하는 물질로 사료된다.

3-3. 석탄의 미생물 탈황에서의 계면활성제의 영향

*T. ferrooxidans*에 대한 계면활성제의 영향을 조사한 결과를 토대로 고농도의 석탄 슬러리 농도에서 미생물 탈황에 적용이 가능할 것으로 보이는 계면활성제 중 CWM 1105(sodium polyacrylate)가 석탄의 탈황효율에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 8에 석탄의 미생물 탈황하는 동안 70%의 고농도 석탄슬러리로부터 *T. ferro-*

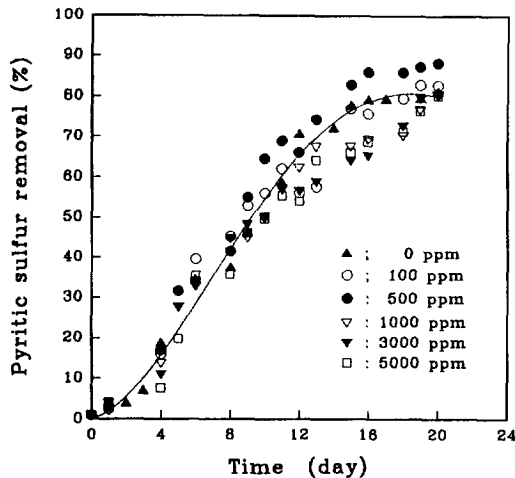


Fig. 8. Effect of CWM 1105 on the removal of sulfur from coal by *T. ferrooxidans*.

*oxidans*에 의해 산화되어 액상으로 유출된 철이온의 농도변화를 나타내었다. 70%의 석탄 슬러리 농도는 CWM의 제조에 사용되는 석탄의 농도 중의 하나이고, 일반적으로 CWM의 제조시 사용되는 계면활성제는 0.1-0.3% 첨가된다. 따라서 본 연구에서는 석탄입자가 suspension state로 유지할 수 있는 농도의 계면활성제를 첨가하였다. 계면활성제를 100-5,000 ppm까지 첨가하였을 때, 초기의 탈황율은 유사하였다. 전체적으로 500 ppm을 첨가한 경우에 다소 탈황율이 향상되었고, 첨가량이 증가함에 따라 다소 탈황율이 감소하는 경향이 있지만, control과 마찬가지로 계면활성제의 첨가에 관계없이 약 20일 경과후에 80-85%의 pyritic sulfur를 제거할 수 있었다. 이러한 결과는 CWM 1105가 *T. ferrooxidans*의 ferrous iron 산화에 대해 미치는 영향과 결과가 같음을 알 수 있다. CWM 1105를 5,000 ppm까지 첨가해도 탈황효율에 미치는 영향이 적으므로, CWM 1105를 첨가하여 석탄 슬러리의 점도를 낮출 수 있다. 점도의 감소로 석탄 슬러리의 취급이 용이해지므로 수송관을 통한 석탄 슬러리의 수송과정에 미생물 탈황공정을 적용할 수 있을 것이다. 특히, airlift reactor와 같은 슬러리 반응기에서 상대적으로 낮은 공기유속하에서도 고농도의 석탄 슬러리에서 미생물 탈황공정이 가능할 것으로 보인다. 또한, 석탄에서 얻은 결과와 9 K medium에서 얻은 결과가 일치하므로, 1,000 ppm의 농도까지는 ferrous iron의 산화속도가 큰 변화가 없는 CWM 1104, Monopol NP 1060, TW 1020도 석탄의 미생물 탈황공정에 응용이 가능할 것으로 보인다.

4. 결 론

CWM 제조에 사용되는 계면활성제가 철산화 박테리아 *T. ferrooxidans*의 활성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 음이온성 계면활성제 CWM 1001, CWM 1002, CWM 1102는 *T. ferrooxidans*에 강한 저해물질로 작용하였고, 폐광에서 배출되는 강산성 폐수를 억제하기 위해 사용이 가능한 것으로 평가되었다.

(2) 비이온성 활성제 Monopol NP 1013, Monopol OP 1013, Monopol LM 1013 Cemesol 등은 낮은 농도에서 *T. ferrooxidans*에 의한 ferrous iron의 산화를 촉진하고, 농도 증가에 따라 산화를 억제하였다.

(3) 음이온성 계면활성제인 CWM 1104와 CWM 1105 및 비이온성 계면활성제인 TW 1020은 1,000 ppm까지 ferrous iron의 산화를 다소 촉진하거나 영향이 없었고, monopol NP 1060(nonylphenol ethylene oxide adduct)는 500 ppm 이상의 농도에서 ferrous iron의 산화속도를 다소 감소시켰다. 즉, 이들 네 종류의 계면활성제는 *T. ferrooxidans*의 활성에 큰 영향을 미치지 않기 때문에 미생물을 이용한 석탄의 탈황공정에서 석탄 슬러리의 점도를 감소시키기 위해 사용이 가능한 것으로 평가되었다.

감 사

본 연구는 과학기술처의 첨단 요소과제의 일환으로 수행된 연구결과의 일부로서 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 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), 628-633, KyoungJu, Korea(1992).
2. Ryu, H. W., Chang, Y. K. and Kim, S. D.: *Energy Eng. J. (Korea)*, **1**, 135(1992)
3. Ryu, H. W., Chang, Y. K. and Kim, S. D.: *Fuel Processing Technology*, **36**, 267(1993)
4. Ryu, H. W., Chang, Y. K. and Kim, S. D.: *Hwahak Konghak*, **31**, 325(1993).
5. Andrews G. F. and Maczuga, J.: *Biotech. Bioeng. Symp.*, **12**, 337(1982).
6. Andrews, G. F., Darroch, M. and Hansson, T.: *Biotech. Bioeng.*, **32**, 813(1988).
7. Beyer, M., Ebner, H. G. and Klein, J.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **24**, 342(1986).
8. Beyer, M., Ebner, H. G., Assenmacher, H. and Frigge, J.: *Fuel.*, **6**, 551(1987).

9. Rinder, G. and Beier, E.: *Erdoel Kohle*, **36**, 170 (1983).
10. Hoffmann, M. R., Faust, B. C., Panda, F. A., Koo, H. H. and Tsuchiya, H. M.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **42**, 259(1981).
11. Lee, K., Yen, T. F. and Blazquez, M. L.: "New Filamentous Bacteria for Coal Desulfurization", In *Bioprocessing and Biotreatment of Coal*(ed. by Donald L. Wise), Marcel Dekker Inc., New York and Basel(1990).
12. Wakao, N., Mishina, M., Sakuai, Y. and Shiota, H.: *J. Appl. Microbiol.*, **29**, 177(1983).
13. Chen C. C. Y. and Skidmore, D. R.: "Microbial Desulfurization with Thermophilic Microorganisms", In *Bioprocessing and Biotreatment of Coal*(ed. by Donald L. Wise), Marcel Dekker Inc., New York and Basel(1990).
14. Chandra, D. and Mishra, A. K.: "Removal of Sulfur from Assam Coals by Bacterial Means", In *Bioprocessing and Biotreatment of Coal*(ed. by Donald L. Wise), Marcel Dekker Inc., New York and Basel(1990).
15. Ehrlich, H. L. and Fox, S. I.: *Biotechnol. Bioeng.*, **9**, 471(1967).
16. Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L. and Randall, R. J.: *J. Biol. Chem.*, **193**, 265(1951).
17. Silverman, M. P. and Lundgren, D. G.: *J. Bacteriol.*, **77**, 642(1959).
18. Dugan, P. R.: *Biotechnol. Bioeng.*, **29**, 49(1987).
19. Bos, P., Huber, T. F., Kos, C. H., Ras, C. and Kuenen, J. G.: "A Dutch Feasibility Study on Microbial Coal Desulphurization", In *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy*(Lawrence, R. W., Brannion, R. M. R. and Ebner, H. G., eds.), pp. 129-150, Elsevier, Amsterdam(1986).
20. Muir, M. K. and Andersen, T. N.: *Metallurgical Transactions B*, **8B**(1977).