

황산화 미생물을 이용한 석탄의 미생물 탈황공정

류희욱 · 장용근 · 김상돈

한국과학기술원 화학공학과 및 생물공정 연구센터

Microbial Coal Desulfurization Process By Using Sulfur-Oxidizing Microorganism

Hee Wook Ryu, Yong Keun Chang and Sang Done Kim

Department of Chemical engineering and Bio Process Engineering Research Center,
Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1 Kusung-Dong
Yusung-Gu, Taejon 305-701, Korea

I. 서 론

석탄은 중요한 대체 에너지원 중의 하나이다. 그러나 석탄의 이용은 심각한 환경오염문제를 유발한다. 석탄의 연소와 관련된 환경 오염의 주 원인중의 하나는 석탄의 황 함유로부터 기인한다. 석탄의 연소과정에서 발생하는 아황산 가스는 대기오염과 산성비로 인한 토양오염의 주범중의 하나이다[1]. 이러한 문제들은 석탄의 연소중에 또는 석탄의 연소전·후에 황을 제거하는 공정에 대한 새로운 관심을 유발하여 왔다. 현재 황을 제거하는 방법은 크게 연소전 처리와 연소후 황을 제거하는 기술로 구분된다. 이 두 공정 모두 경제적인 탈황공정은 아니다. 석탄의 연소전 탈황공정에 많이 사용되는 기술은 물리적 방법과 화학적 방법[2, 3]이 있으나 이들 방법들은 장치의 마모와 부식이 심하고, 특히 화학적 탈황 공정은 고온(100~400°C), 고압(100~800 psi)에서 조업이 이루어지므로 에너지의 소모량이 많을 뿐만 아니라 실제로 적용하기 위해서는 정교한 기술을 필요로 한다. 또한, 부유(floatation)나 자기적 분리(magnetic separation)와 같은 물리적인 방법은 화학적 방법에 비하여 경제적으로 유리하지만, 석탄내에 미세하게 분산되어 있는 황철광을 제거할 때 석탄 입자가 함께 제거됨으로서 에너지 손실이 일어나고, 유기황 성분의 제거가 어려운 단점이 있다.

석탄이나 원유와 같은 화석연료의 황을 제거하여

청정 에너지(clean energy)를 생산하기 위해 미생물을 이용하는 방법이 연구되고 있다[5-14]. 특히, 석탄에 함유되어 있는 무기황과 유기황의 제거를 위한 황 산화 박테리아의 이용에 관한 많은 연구가 보고되었다. 미생물 탈황은 장치가 간단하고, 상온 상압에서 조업하고 거의 화학약품이 필요없기 때문에, 투자비와 조업비가 적은 잇점이 있고, 고온 고압의 화학적 탈황방법에 비하여 에너지가 적게 소요된다[4]. 이 방법은 석탄에 미세하게 분포되어 있는 황도 제거할 수 있다. 석탄의 탈황에 적용이 가능한 미생물들은 황의 산화반응으로부터 대사에 에너지를 얻어내는 독특한 특성을 가지고 있다. 미생물 탈황방법은 석탄이나 원유와 같은 화석연료의 탈황뿐만 아니라 각종 산업의 탈황공정에도 적용이 가능하다.

본 논문은 청정석탄(clean coal)을 생산하기 위한 석탄의 미생물 탈황법(microbial coal desulfurization method)의 특성과 중요성을 제시하였고, 경제성을 분석하였다. 또한, 여러 종류의 황 산화 미생물들의 특성과 이용 가능성을 제시하였다.

2. 석탄에 함유된 황의 종류

석탄의 황 함량은 산지에 따라 0.5% 이하부터 약 11%까지 넓은 분포를 가지고 있다. 석탄에 함유된 황의 대부분은 유기황과 무기황으로 구분된다. 무

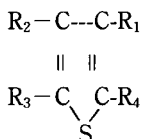
기황 화합물들은 기본적으로 metallic sulfide와 sulfate이다. 석탄내에 존재하는 주요 무기황은 FeS_2 로서 조성은 같으나 결정 구조가 다른 pyrite와 marcasite이다. 그러나 이들을 구분짓기 어렵기 때문에 pyrite 또는 iron sulfide로 표기한다. 석탄내 pyritic sulfur의 양은 석탄의 종류에 따라 0.5%부터 5%까지 존재한다. 일반적으로 역청탄은 아역청탄, 갈탄, 무연탄 등과 비교하여 황 함량이 높은 것으로 알려져 있다. 처음 채광된 석탄내의 sulfate의 양은 일반적으로 0.1% 이하이다. 그러나 석탄의 sulfate 함량은 채광 후에 공기와 접한 pyrite의 화학적 또는 생물학적 산화에 의하여 점차적으로 증가하게 된다. 석탄내의 sulfate는 그 함량이 낮고, 세척에 의하여 제거가 가능하기 때문에 석탄의 탈황공정에 큰 문제가 되지 않는다. 석탄은 황철광, S^0 , sulfate 등의 무기황을 제외하고도 많은 양의 유기적으로 결합된 황을 함유하고 있다. 석탄의 종류에 따라 유기황의 함량은 다양하다. 일반적으로 무연탄의 경우 석탄의 약 0.7~0.8 wt%의 유기황을 함유하고 있다. 유기황 화합물은 석탄의 분자구조의 일부와 결합되어 있다. 석탄에 함유된 유기황의 정확한 형태는 아직도 명확하지 않다. 대부분의 유기황 화합물은 aromatic ring 구조에 결합되어 있다. 석탄모양(coal matrix)에 함유된 주요 유기황 화합물은 다음과 같이 분류할 수 있다.

(1) Thiols 또는 mercaptans: $R-SH$, $\phi-SH$ (R =aliphatic alkyl group ϕ =aromatic ring)

(2) Sulfides: R_1-S-R_2 (R_1, R_2 =서로 다른 알킬계)

(3) Disulfides(2황화물): R_1S-SR_2 , $\phi_1S-S\phi_2$ (ϕ_1, ϕ_2 =cyclic compound)

(4) Thiophenes:



(여기에서 R group은 hydrogen이나 alkyl group이다.)

석탄에 함유된 유기황은 물리적 탈황공정에 의하여 제거가 불가능하기 때문에 화학적 또는 미생물 탈황공정에 의해서만 제거가 가능하다. 석탄의 유기황은 원유에서 볼 수 있는 유기황과 유사하다.

3. 석탄의 탈황에 이용 가능한 황산화 미생물

여러 종류의 박테리아와 사상균들은 황 원소나 금속 황화합물과 같은 환원된 황화합물들을 산화할 수 있다. 대부분의 철 산화 박테리아들은 황을 산화하는 호산성 균들이다. 거의 대부분의 철 산화 박테리아들은 호산성이다. 가장 잘 알려진 철 산화 박테리아는 ferrous iron이나 환원된 황화합물에서 무기영양조건에서 성장할 수 있는 *Thiobacillus ferrooxidans*이다.

3.1 *Thiobacillus ferrooxidans*

산성 광산폐수에서 발견되는 *T. ferrooxidans*는 황철광이나 다른 황광물들의 산화에 중요한 작용을 한다. 많은 연구자들에 의하여 석탄으로부터 황화철(pyrite)을 제거하기 위하여 사용되고 있다. *T. ferrooxidans*는 운동성(motile)과 편모(flagellate)가 있고 포자를 형성(non spore forming)하지 않는 Gram (-)의 막대형(rod shapes; $0.1 \times 1.5 \mu m$) 박테리아이다. *T. ferrooxidans*은 성장하기 위하여 ferrous iron과 환원된 무기 황화합물을 산화하여 에너지를 얻고, CO_2 를 탄소원으로 사용하는 chemoautotroph이고, 호기성(aerobic)이며 주변 환경이 pH 1.8~3인 조건하에서 최적 활성을 나타내는 호산성(acidophilic) 박테리아이다. 또한, 최적 온도가 25~35°C 인 중온균이다. 이 미생물은 산성 광산의 배수로서 주로 관찰되는 *T. thiooxidans*와 외형과 생리적으로 유사하다. 두 종간의 근본적인 차이점은 일반적으로 *T. thiooxidans*가 elemental sulfur는 산화하지만 ferrous iron과 insoluble metal sulfide의 산화능력이 없다는 점이다.

3.2 *Sulfolobus acidocaldarius*

Chemoautotrophic, thermophilic(50~80°C) 미생물인 *Sulfolobus*는 석탄내에 존재하는 유기황의 제거가 가능하다. 이 미생물은 Yellowstone 국립공원의 산성 온천에서 최초로 분리되었고, 에너지원으로서 환원상태의 황화합물(S^0 , ferrous sulfate)과 ferrous iron을 산화할 수 있다. Facultative autotroph인 *Sulfolobus*는 환원된 황화합물 뿐만 아니라 여러 종류의 유기황도 이용할 수 있다. 그러므로 이 미생물은

석탄으로부터 무기황과 일부의 유기 황화합물을 제거할 때 상당한 가치가 있다. *Sulfolobus* 계통은 고온에서 분리되었고, 그 특성은 Brock 등[23]에 의하여 연구되었다. *Sulfolobus*屬의 미생물은 구형이고, facultative autotroph이며, 50~80°C의 최적 온도를 갖는 호열성(thermophilic)으로 최적 pH 2~3의 호산성 미생물이다.

3.3 호열성 *Thiobacillus*-type microorganisms

여러 종류의 호열성 *Thiobacillus*種이 산성 온천에서 분리되었고, 황철광이나 황산동(copper sulfide)과 같은 sulfide mineral을 산화할 수 있다. 이들 박테리아의 일부는 효과적으로 sulfide mineral을 산화하기 위해서 yeast extract나 cysteine을 필요로 한다. 고온의 생물공정이라는 장점에도 불구하고, 이들 호열성 *Thiobacillus* 중 어느 것도 석탄의 무기황을 제거하기 위해 사용되고 있지는 않다.

3.4 *Beggiatoa alba*

황-, 철-산화 박테리아인 *Beggiatoa*의 탈황능력에 관한 연구는 거의 진행되고 있지 않다. *Beggiatoa*는 sulfide를 elemental sulfur로 산화하고 다시 sulfate로 산화할 수 있고, *T. ferrooxidans*나 *Sulfolobus*와는 달리 pH 6~8인 중성에서 자란다. *Beggiatoa*屬은 filamentous gliding bacteria로 *Beggiatoa*의 filamentous는 일반적으로 많은 cell의 끝과 끝의 접촉으로 이루어져 있다. *Beggiatoa*는 자연상태에서 유향천, 썩은 해초층, 하수로 오염된 물과 같은 H₂S가 많은 서식지에서 주로 발견되고, 이들 서식지에서 *Beggiatoa*의 filaments는 보통 황덩어리로 채워져 있다. *Beggiatoa*는 H₂S를 S⁰로 산화한 후 SO₄²⁻로 산화할 수 있기 때문에 lithotrophic의 범주에 일치한다. 그러나, 대부분의 *Beggiatoa*의 순수배양은 지금까지는 acetate, succinate, glucose와 같은 유기 화합물에서 heterotrophic하게 잘 자랐고, 전자 donor로 H₂S를 사용할 때 성장하기 위해서 유기물이 필요하다. 최근 *Beggiatoa*를 이용하여 석탄탈황에 사용하려는 연구가 Lee 등[9]에 의하여 시도되고 있다.

3.5 기타

Autotrophic bacteria의 혼합배양(mixed culture)

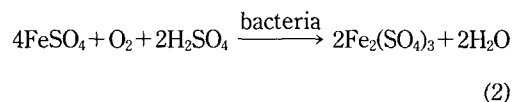
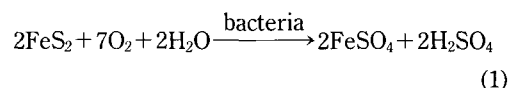
은 석탄의 황철광을 제거하기 위하여 사용할 수 있다. 그 한 예가 *Leptospirillum ferrooxidans*와 *Thiobacillus thiooxidans*의 혼합배양이다. *L. ferrooxidans*은 ferrous iron만을 산화할 수 있지만, sulfur나 sulfide의 화합물의 산화능력은 없다. *T. thiooxidans*는 elemental sulfur에서는 자랄 수 있지만, ferrous iron을 산화할 수 있는 능력은 없다. 두 균주를 혼합배양할 때, 이들 미생물들은 황철광을 효율적으로 산화할 수 있다. Dugan과 Apel[10]에 의하면 석탄의 황철광을 제거할 때, *T. ferrooxidans*의 순수배양보다는 *Leptospirillum ferrooxidans*와 *Thiobacillus thiooxidans*의 혼합배양의 경우가 더 효과적이다.

4. 황의 산화 메커니즘

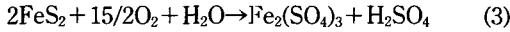
4.1 Pyrite

Pyrite나 metal sulfide와 같은 불용성 황화합물들을 산화하는 박테리아의 산화 메커니즘이 완벽하게 밝혀지지 않는 않지만, 환원된 무기 황화합물(elemental sulfur 포함)이나 ferrous iron을 이용하는 Gram-negative chemolithotroph인 *Thiobacillus ferrooxidans*의 산화 메커니즘은 잘 알려져 있다. Pyrite의 용해와 관련된 반응들은 박테리아에 의해 기질을 산화하기 위한 직·간접 mechanism으로 설명된다. 미생물에 의한 pyrite의 직접산화 mechanism은 pyritic sulfur와 ferrous iron의 두 산화반응으로 특징지어진다. 직접 산화반응은 pyrite를 산화하기 위해서는 pyrite와 미생물의 세포벽과의 직접적인 접촉이 필요하다. 미생물들은 세포벽에서 효소를 분비함으로써 pyrite를 ferrous iron과 황산으로 산화한다. Ferrous iron의 ferric iron으로의 산화반응도 박테리아에 의해서 일어나며 그 반응들은 다음과 같다.

직접 산화반응:

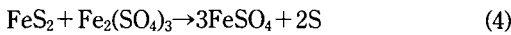


총괄 직접 산화반응 :

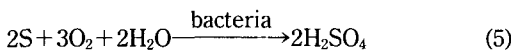


이 반응들은 ferrous sulfate와 elemental sulfur를 생성하는 pyrite의 nonbiological oxidation(간접산화)에 관여하는 강한 산화제인 ferric iron을 생성한다.

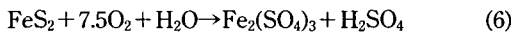
간접산화 mechanism에 의해서 pyrite는 ferric iron에 의해서 ferrous iron과 elemental sulfur로 산화된다. Ferrous iron과 elemental sulfur는 ferric iron과 황산을 제공하기 위하여 박테리아에 의하여 산화된다.



따라서, 간접산화 mechanism에서의 박테리아의 역할은 ferrous iron을 ferric iron으로 산화하는 것이다. 결과적으로 반응 (4)에서 생성된 ferrous iron은 박테리아의 작용에 의하여 ferric iron으로 산화되고, 이 ferric iron은 다시 많은 양의 황철광과 반응한다. 결국, 황철광의 산화속도가 급격하게 상승하며, 이러한 반응을 "propagation cycle"이라고 한다. 산화과정에서 축적될 것으로 기대되는 elemental sulfur는 *T. ferrooxidans*, *T. thiooxidans*와 다른 호산성 박테리아들의 대사작용에 의해서 황산으로 변화된다.



Thiobacillus 종은 pyrite 입자와 밀접한 관련이 있으며, 본질적으로 직·간접 메카니즘에 참여한다. *T. ferrooxidans*에 의한 pyrite의 산화와 관련된 두 mechanism의 상대적인 기여도와 화학양론은 아직도 명확하지가 않다. 일반적으로 박테리아에 의한 pyrite의 용해를 설명하기 위한 총괄반응은 다음과 같다.



화학반응과 미생물 반응에 의한 pyrite의 용해반응과 석탄의 구조를 Fig. 1에 나타내었다[13]. 미생물에 의한 pyrite의 직접 산화반응은 석탄의 외표면과 박테리아와 pyrite가 직접 접촉이 가능한 macropore(3~5 μm)에서만 일어난다. 미세공공에서 확산에 의해 분자가 접근할 수 있는 석탄 모체내의

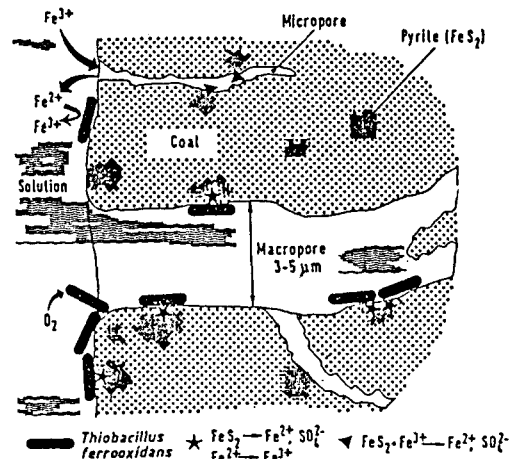


Fig. 1. Bimodal pore structure of the coal and microbial pyrite oxidation.

pyrite는 ferrous iron과의 화학적 산화에 의해서만 용해될 수 있다. Ferric iron을 재생하기 위하여 ferrous iron은 micropore 밖에서 박테리아에 의해서만 산화될 수 있다. 일반적으로 석탄입자의 중심에 분산되어 있는 pyrite를 제거하기 위한 반응 cycle은 pyrite 입자로의 Fe³⁺/Fe²⁺의 확산전달이 가능하도록 최소한의 미세공공이 필요하다[13].

4.2 유기황

무기황의 metabolism과는 달리 박테리아의 에너지원으로 유기황의 metabolism에 대해서는 잘 알려져 있지 않다. 더우기, 석탄에 함유된 무기황은 일반적으로 pyrite 결정이나 입자로 존재하는 반면, 유기 황화합물은 석탄의 모양을 구성하는 물질로 미생물의 접근이 어렵다. 따라서, 석탄의 열량을 유지하면서 유기황을 제거하기 위한 미생물 공정의 개발은 어려운 목표중의 하나이다.

석탄에 함유된 유기황을 대표하는 모델로 일반적으로 Dibenzothiophene(DBT)로 간주하고, 대부분의 연구에서 미생물의 기질로서 DBT를 사용하였다. DBT를 유일한 황, 탄소 및 에너지원으로 사용할 수 있는 미생물들로 *Arthrobacter*, *Pseudomonas*, *Sulfolobus* 등의 박테리아들이 알려져 있다. 미생물의 DBT의 대사경로는 명확하게 밝혀지지 않았지만, 많은 연구자들에 의하여 Fig. 2와 같은 경로를 갖는 것으로 알려져 있다[14]. 석탄내에 유기황을 제거

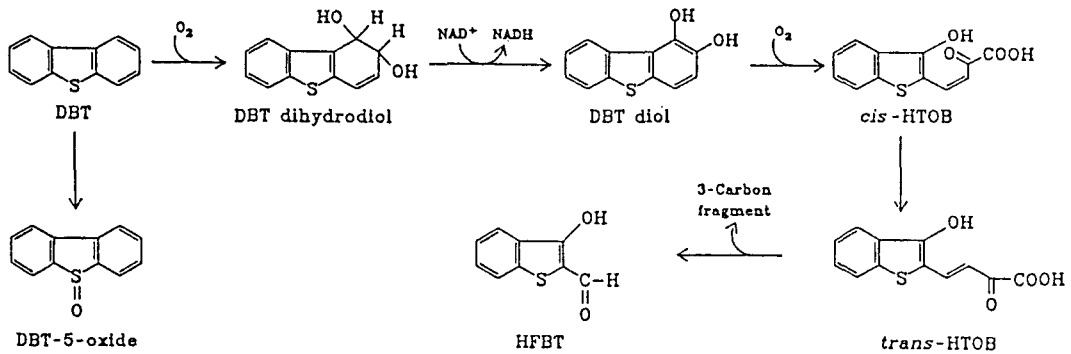


Fig. 2. Proposed pathway for the oxidation of dibenzothiophene. DBT: dibenzothiophene, DBT dihydrodiol: 1,2-dihydroxy-1,2-dihydro dibenzothiophene, DBT diol: 1,2-dihydroxy-dibenzothiophene, HTOB: 4-[2-(3-hydroxy)thionaphthenyl]-2-oxo-3butenoic acid, HFBT: 3-hydroxy-2-formyl-benzothiophene.

하는데 있어서 문제점은 유기황 전체를 제거하는 단일 미생물이 존재하지 않고 석탄내의 유기황 화합물 각각에 대해 이를 제거할 수 있는 미생물이 각각 존재하기 때문에, 유기황을 제거하기 위해서는 반드시 혼합배양을 필요로 한다. 따라서, 이러한 유기 황화합물의 제거에 대한 특이성을 갖는 미생물들에 대한 기초연구가 더 필요하다.

5. 미생물 석탄 탈황의 환경 조건

석탄내 황의 제거속도에 영향을 주는 주요 환경 조건들은 온도, pH, redox potential, 반응액에 존재하는 철 이온 농도와 배양액의 조성이다. 황 산화에 널리 사용되고 있는 *T. ferrooxidans*와 *Sulfolobus*를 사용하여 석탄으로부터 pyritic sulfur를 제거하기 위한 환경조건은 잘 알려져 있다.

*T. ferrooxidans*는 sulfide mineral들의 산화에 가장 널리 사용되고 있다. 최대 산화속도를 얻을 수 있는 최적 온도는 *T. ferrooxidans*의 strain과 sulfide의 종류에 따라 25~35°C 사이의 온도 범위이다. 그러나, 석탄의 탈황연구에 발표된 대부분의 문헌들은 실온에서 수행하였고[15-22], 최적 온도는 결정하지 않았다. 호열성 박테리아인 *Sulfolobus*균은 70~75°C 에서 가장 잘 자란다[23]. Frye[24]에 의하면 최적 조업온도는 초대 pyrite의 산화속도 10.21 mg/L · h를 갖는 72°C 이다.

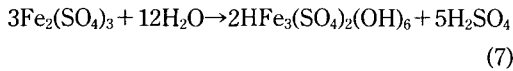
중온균[19, 22] 뿐만 아니라 고온균[25]도 석탄내의 pyrite를 산화하기 위한 최적 pH는 2.0~2.5

이다. 여러 연구자들에 의해 확인된 것처럼 석탄으로부터 pyrite를 산화하기에 가장 적당한 pH는 mineral jarosite를 갖는 불용성 sulfate의 생성을 억제할 수 있는 약 1.8이다.

Ammonium sulfate, potassium phosphate, magnesium sulfate, calcium chloride와 같은 몇몇 염들은 미생물 성장에 필수적이다. 그러나 석탄내의 무기물의 일부는 용해될 수 있고, 전체적 또는 부분적으로 필요한 영양분을 제공한다. 대개 *T. ferrooxidans*에 대해 보고된 것에 의하면 9 K medium이 영양분으로 적합하다. 3g/L (NH₄)₂SO₄, 0.1g/L KCl, 0.5g/L K₂HPO₄, 0.5g/L MgSO₄·7H₂O, 0.01g/L Ca(NO₃)₂, 45g/L FeSO₄·7H₂O를 포함하는 배지는 Silverman과 Lundgren[26]에 의해 최초로 제안되었다. 호열성, facultative autotrophic organism인 *Sulfolobus*는 elemental sulfur(S⁰)를 산화하기 위하여 (NH₄)₂SO₄, K₂HPO₄, MgSO₄, CaCl₂, FeCl₃와 다른 무기염들이 함유된 기본 염 배지(basal salt medium)에서 자란다[23]. 또한, Langworthy[27]에 의해 제안된 대체 배지를 *Sulfolobus*의 autotrophic growth를 위해 사용할 수 있다. 석탄의 무기황을 제거하기 위한 배지의 최적조성은 지금까지 두 미생물에 대해서만 결정되었다. *Sulfolobus* 미생물에 대한 유기 영양의 성장 배지(heterotrophic growth media)의 조성은 이 미생물이 석탄의 유기황을 제거하기 위하여 사용되지 않았기 때문에 알려져 있지 않다. Corn steep liquor를 석탄의 유기황을 제거할 때 *Sulfolobus*의 효율을 높이기 위하여 값싼 영양물의

공급원으로 사용할 수 있다. 염 농도가 낮을 경우는 염의 농도가 증가함에 따라 탈황속도와 탈황율이 증가하지만, 염의 농도가 더 높아졌을 때 탈황속도는 결국 줄어들게 된다[18]. 염의 농도가 높으면 sulfate가 "jarosite"로 침전되어 탈황속도와 제거율을 현저하게 감소시키는 문제가 발생한다. Lacey와 Lawson[28]에 의하면 석탄 표면에서 ferric sulfate의 침전은 반응점에 대한 박테리아의 접근을 방해하여 박테리아에 의한 탈황공정의 장점이 소멸된다. 침전물내의 sulfate는 연소에 의해 분해될 수 있고, SO₂와 같은 오염물질을 생성한다.

Mineral sulfate의 침전에 대한 예는 hydronium jarosite이다.



Potassium ion, potassium jarosite가 있을 때, KFe₃(SO₄)₂(OH)₆는 hydronium jarosite을 형성한다[29]. 기본 염 배지에 들어있는 칼륨은 미생물의 성장에 필요한 이온중의 하나로 염이 없을 때에는 아마도 석탄에서 얻을 수 있을 것이다. 낮은 칼륨농도와 낮은 pH는 jarosite 침전을 줄이는데 바람직하다.

황철광의 미생물 산화반응이 황철광과 액체배지 간의 수소이온과 전자의 전달과 연관되었기 때문에, 반응배지의 전기화학 전위(electrochemical potential)가 황철광의 산화에 많은 영향을 미친다. 배지의 전기화학전위(E_h)는 황철광 산화물의 생성과 주로 석탄 입자의 표면에서 침전(주로 Fe(OH)₃)에 의해 영향을 받는다. 배지의 E_h값은 Fe(OH)₃의 침전을 최소화하기 위하여 400 mV보다 작아야만 한다. 반면에 황철광의 산화는 E_h의 값이 증가할수록 좋다. 반응배지의 전기화학전위는 배지에서의 pH와 용존 산소 농도의 영향을 받는다. 그러므로, pH와 용존 산소 농도를 황철광 산화물질의 심한 침전없이 황 제거 속도를 최대로 할 수 있는 최적 조건으로 제어하여야 한다[30].

6. 미생물 탈황의 주요 공정변수의 영향

미생물에 의한 석탄의 탈황에 영향을 미치는 석탄의 농도, 입자의 크기, cell 농도 등과 같은 공정 변수와 pH나 온도와 같은 환경인자들의 영향 등에

대한 많은 연구가 이루어져왔다. 문헌에 발표된 주요 연구내용을 Table 1에 정리하였다. 석탄 시료에서의 pyrite의 함량과 분포 뿐만 아니라 다른 연구자들의 여러 실험 방법에도 불구하고, 8~28일 동안에 약 80~92%의 pyrite의 제거율을 여러 종류의 석탄에서 얻을 수 있다. 다른 조업조건에도 불구하고 문헌에 발표된 회분식 배양에서 pyrite의 산화속도는 100~1,000 mg pyritic sulfur/L · day이다. 주요 공정변수들이 미생물에 의한 석탄의 탈황특성에 미치는 영향을 정리하였다.

6.1 산소 및 CO₂의 영향

석탄에 존재하는 황을 산화할 수 있는 대부분의 황-, 철-산화 미생물들은 obligate autotrophs(*T. ferrooxidans*)이거나 facultative autotrophs(*Sulfolobus*)로서 탄소원으로 CO₂를 사용한다. Autotrophic으로 석탄의 탈황에 대한 CO₂의 영향에 관한 많은 연구들이 수행되었다. Detz와 Barvinchak[19]에 의하여 *T. ferrooxidans*의 경우 석탄의 탈황에 대한 CO₂ 공급의 영향이 없다고 하였지만, Hoffmann 등[33]은 충분한 CO₂ 공급시 탈황속도가 증가한다고 하였다. 이러한 결과는 Chen과 Skidmore[42]의 결과와 일치한다. *Sulfolobus*種은 facultative autotroph으로 유기 탄소원 공급없이 *Thiobacillus*種처럼 미생물이 CO₂를 고정한다. CO₂ 분압이 증가하면 기체로부터 slurry로 이산화탄소의 전달 속도가 증가하여 결과적으로 세포의 성장을 증가시키고, 탈황속도가 증가한다.

배양액내에서 산소농도가 임계점보다 높을 때 세포는 그 자체의 호흡과정에 필요한 충분한 양의 산소를 얻을 수 있다. 그와는 반대로 산소 농도가 어느값 이상으로 높을 때는 오히려 저해작용을 한다. Detz와 Barvinchak[19]는 석탄의 미생물 탈황을 하는 동안에 최대 탈황속도는 8 ppm의 용존 산소 농도에서 일어나고, *T. ferrooxidans*의 성장을 위해 필요한 최소 산소농도는 5% 포화농도이다[43].

6.2 석탄 입자 크기의 영향

미생물에 의한 석탄의 탈황은 석탄입자의 표면에서 일어나는 미생물에 의한 황화합물의 산화반응과 관련이 있기 때문에 이용가능한 석탄의 표면적은 석탄의 탈황속도를 결정하는 중요한 인자 중의 하

Table 1. Influence of important process parameters on microbial coal desulfurization.

Coal Quality	Pyritic sulfur (%)	Particle size(μm)	Pulp density (%)	Temp.($^{\circ}\text{C}$)/ Micro-organism	Pyrite removal(%)/ duration (day)	Maximum pyrite oxidation rate (mg S/L.d)	References
UAS, Pittsburgh	1.1	149-250	20	25/T	90/14	40	Andrews and Maczuga[31]
FRG	3.74	70-40	10	28/T	79/28	128	Rinder and Beier[32]
Plaßhofsbank	1.95	<37	25	35/T	83/n.g.	774	Olesen <i>et al.</i> [22]
USA, New Mexico							
USA, Ohio	4.1	<37	25	35/T	77/n.g.	378	Olesen <i>et al.</i> [33]
USA, Hard coal	4	74-43	32	25/T	90-98/8-12	371	Hoffmann <i>et al.</i> [33]
USA Hard coal	4.2	<74	20	23/T	88/23	1218	Dugan and Apel[34]
USA, Mexico	2	<37	10	35/T	90/10	446	Torma and Murr[35]
USA, Wales	3	50	20	30/T	96/20	451	Kos <i>et al.</i> [36]
USA, Lignite	0.85	<150	10	25/B	68.4/19		Lee and Yen[9]
				28/T	100/19		
				72/S	87.4/19		
USA, Hardcoal	2.1	104-147	10	75/S	76/16	74.4	Kargi and Robinson[25]
Coal refuse	0.5	104-147	10	75/S	n.g.	374	Kargi and Robinson[37]
USA, Ohio	4	<38	25	55/Th	n.g.	2166	Murr and Metha[38]
Lignite	1.5	53-177	10	50/Th	90/25	n.g.	Gokcay and Yueteri[39]
USA, Clarion 4-A	1.8	<200	5	70/S	n.g.	300	Murphy <i>et al.</i> [40]
USA, PPL	2.1	48-125	5-30	70/S	90/n.g.		Kargi and Robinson[41]

n.g.: not given, B: *Beggiato alba*, S: *Sulfolobus acidocaldarius*

T: *Thiobacillus ferrooxidans*, Th: thermophilic *Thiobacillus*-like species.

나이다. 석탄입자의 크기가 증가할수록 미생물이 이용할 수 있는 석탄의 표면적이 감소하기 때문에 미생물에 의한 탈황속도가 현저하게 감소할 것이다. 따라서 대부분의 연구자들은 약 500 μm 이하의 석탄 입자를 갖는 분쇄된 석탄을 사용하였다. 석탄입자의 크기가 증가할수록 탈황속도는 현저하게 감소한다 [44, 45]. 저자의 연구에 의하면, 단위 pyrite 무게당 탈황속도는 석탄입자의 증가에 따라 거의 선형적으로 감소한다[44]. 석탄입자는 석탄 슬러리의 혼합 특성과 석탄의 분쇄와 제거공정의 경제성에도 영향을 미친다. 따라서, 최적의 입자크기를 결정하기 위해서는 석탄입자의 감소에 따른 시설비와 조업비의 이윤을 분쇄비와 비교하여 결정하여야 한다.

6.3 석탄 농도의 영향

석탄 슬러리의 농도는 혼합상태나 pyrite의 산화 속도에 많은 영향을 미친다. 여러 연구진들에 의하면

20~30%까지는 석탄 슬러리의 농도가 탈황에 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다[16, 18, 19, 21, 22, 25, 30]. 일반적으로 고농도의 석탄슬러리에서는 석탄입자의 뭉침 등으로 인해 탈황속도와 박테리아의 농도가 감소하기 때문에, 단위 부피당 비석탄 처리용량(specific coal throughput)이 심한 제한을 받는다[17]. 몇몇 연구자들에 의하면 석탄 농도의 증가에 따른 탈황속도의 감소현상은 석탄에서 액체 배지로 용해된 유기 화합물들의 독성 때문에 박테리아의 활동이 저해되기 때문으로 추정되고 있고, 입자의 응집 또는 산소와 이산화탄소의 효과적인 물질전달이 제한되기 때문이다[20, 45]. 반응배지에서 석탄입자의 농도는 공정의 경제성에 영향을 미친다. 만약 고농도(50~60%)의 석탄 슬러리에서 탈황이 가능하다면, 단위 부피당 석탄의 처리량이 증가하기 때문에 미생물 탈황공정의 경제성을 높일 수 있다. 그러나 석탄으로부터 황을 효과적으로 제

Table 2. Comparison of microbial coal pyrite oxidation rates.

Author	Coal type (pyritic S %)	Staine	dp (μm)	Pulp density (% w/v)	R(%) / duration (day)	γ (mg $S_{\text{pyr}}/L \cdot h$)	$\Delta\gamma/\Delta P$
Kargi[25]	Pennsylvania (2.1%)	SA (Strain 98-3)	<125	5~15	96/10	4.5~13	0.85
Chandra & Mishra[18]	Assam, India (2.9%)	TF (NCIB-1580)	<65	2.5~10	60~90/8	3~13	1.524
Ryu <i>et al.</i> [44]	Hard coal (3.12%)	TF (ATCC 19859)	<420	10~70	80-98/11~15	11.3~46.5	0.59

where γ =oxidation rate of pyritic sulfur (mg $S_{\text{pyr}}/L \cdot h$), R=pyritic sulfur removal, P=pulp density of coal (% w/v), TF=*Thiobacillus ferrooxidans*, SA=*Sulfolobus acidocaldarius*

거하기 위해서는 고농도의 석탄에서 미생물의 농도가 높아야 한다.

석탄농도의 증가에 따른 석탄의 탈황속도가 선형적으로 증가하는 영역에서의 대표적인 결과를 Table 2에 비교하였다. 석탄의 종류와 연구자들에 따라 많은 차이가 있지만, 일반적으로 석탄의 pyritic sulfur는 *T. ferrooxidans*를 사용하여 5~30%의 석탄 슬러리농도에서 5~28일 동안에 70~90%의 제거가 가능하고, 석탄농도의 증가에 따라 탈황속도가 선형적으로 증가하는 영역은 10~15%까지인 것으로 알려져 있다[18, 25]. 그러나, 30% 이상의 고농도 석탄 슬러리에서의 탈황율은 매우 낮다. Andrews 등[46]에 의하면 40% 석탄 슬러리 농도에서 40일 동안에 겨우 24% 정도의 낮은 탈황율을 얻을 수 있었다. 반면에 저자의 연구결과는 매우 높은 석탄 농도(60%)까지도 거의 선형적으로 탈황속도가 증가하며, 70%의 매우 높은 석탄농도에서도 높은 탈황속도와 탈황율을 얻을 수 있었다.

7. 석탄의 미생물 탈황공정

미생물을 이용한 석탄의 탈황공정은 아직은 산업용 규모로 사용되고 있지는 않지만, 실험실 규모의 실험을 기준으로 하여 다음과 같은 공정이 수반되는 여러 종류의 탈황공정들이 제안되었다[19, 30, 40, 45, 47, 48]. 석탄의 미생물 탈황공정에 대한 일반적인 공정도를 Fig. 3에 제시하였다. 석탄의 미생물 탈황공정은 석탄의 분쇄와 슬러리의 준비공정(슬러리 반응기를 사용하는 경우에 한함), 반응기에서의 미

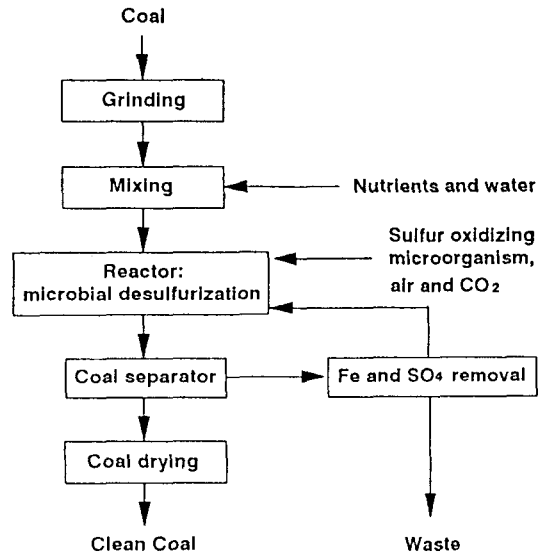


Fig. 3. Process flow sheet for microbial coal desulfurizational.

생물에 의한 석탄 탈황공정, 액상과 석탄의 분리·건조공정 및 폐수의 처리공정으로 구성되어 있다. 석탄의 탈황공정에서는 석탄슬러리 반응기, 고정층(저탄장, 야적장), pipeline 등의 반응기들이 사용가능하다. 반응기에서의 석탄 탈황공정은 슬러리 반응기를 사용하는 경우에 석탄입자를 물과 혼합하고 반응액의 pH를 적당한 산으로 2~3으로 조절한다. 그리고, 미생물의 성장에 필요한 영양분을 공급하고, 농축된 활성이 좋은 황 산화미생물들을 반응기에 접종하고, 석탄의 탈황효율을 높이기 위하여 공기와 CO₂를 공급한다. 분리공정에서는 미생물에 의해 탈

황처리된 석탄을 침전조에서 액상과 석탄으로 분리한다. 그리고, 미생물의 산화작용에 의해 생성된 황은 반응액에서 분리하고, 황이 제거된 액상은 다시 반응기로 순환하여 사용한다. 석탄의 탈황공정에서 중요한 공정중의 하나가 탈황후의 석탄의 세척과 폐기물의 제거공정이다. 생산할 석탄의 필요한 수분함량과 입자크기에 따라 탈황된 석탄의 세척과 탈수를 하기 위해 여러가지 일반화된 기술(cyclones, settling, vacuum or pressure filtration, centrifugation)을 사용할 수 있다. 액체 반응배지로부터 분리된 청정석탄(clean coal)의 건조공정은 공정의 경제성에 역효과를 주기 때문에 이 공정을 생략하거나(CWM (coal-water-mixture)의 원료를 생산할 경우) 상온에서 자연건조시킨다. 폐수의 처리공정은 폐수로부터 sulfate와 철을 제거하기 위하여 많은 연구자들이 황산칼슘(calcium sulfate)과 iron hydroxide로 침전시키기 위하여 석회(lime)를 첨가하는 방법을 추천하고 있다[19, 40, 49]. 황산칼슘이 없는 순수한 iron hydroxide를 얻기 위하여 soda slag를 사용하기도 한다[50]. 또한 폐수처리는 sulfate 환원 박테리아를 사용하여 처리할 수도 있다[51]. 석탄의 미생물 탈황을 위해 개발되거나 제안된 여러 탈황공정의 특성과 주요 연구결과들을 정리하였다.

7.1 석탄 슬러리에서의 미생물 탈황공정

슬러리 반응기는 통상적인 석탄의 가공공정에 쉽게 조합할 수 있고, CWM의 생산공정에 적합하다. 더우기 온도, pH 및 혼합 뿐만 아니라 산소나 CO₂의 공급 등과 같은 공정변수들을 슬러리 반응기에서는 제어하기가 아주 쉽고, 모든 석탄입자에서 균일한 석탄의 탈황을 할 수 있다. 이러한 잇점 때문에 대부분의 연구가 석탄 슬러리에서 수행되었고, 실용화에 가장 접근한 미생물 탈황공정이다. 일반적인 슬러리 반응기로는 교반반응기와 airlift 반응기가 사용되고 있지만, 40%(w/v) 이상의 고농도 석탄슬러리에서도 석탄입자의 균일한 혼합을 유지할 수 있는 airlift bioreactor가 많이 사용된다[15, 16, 53].

석탄 슬러리 반응기를 이용한 여러 종류의 석탄 탈황공정들이 제안되었다. 석탄 슬러리 반응기에서 무기황의 제거를 위한 대표적인 탈황공정을 Fig. 4에 보였다[54]. 미생물에 의한 석탄의 탈황반응은 1차 반응으로 plug flow 반응기가 가장 적합하기 때문에

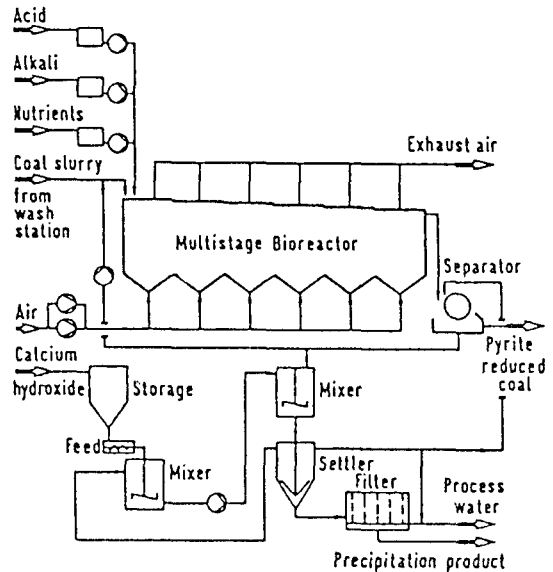


Fig. 4. General flow diagram of a technical installation for microbial removal of sulfur from coal slurries.

다단 슬러리 반응기를 사용하는 것이 효과적이다 [19, 33, 52]. 최근에 Uhl 등[54]은 석탄 슬러리의 공급부와 다단 생물반응기, 석탄/물의 분리부로 구성된 다단 슬러리 생물반응기를 개발하였고, 200여 일 동안 30%(w/v) 농도의 석탄 슬러리를 처리할 수 있었다. 그들의 생물 반응기는 이상적인 탈황 생물 반응기로 평가되고 있다.

또다른 슬러리 탈황공정으로서 Kargi[45]에 의해 제안된 유기황과 무기황을 제거하기 위한 두 단계의 탈황공정도 가능하다. 이 공정의 개략도는 한개의 반응기 대신에 두개의 반응기를 사용하는 것을 제외하고는 무기황의 탈황공정과 동일하다. 첫번째 반응기에서는 무기황을 제거하기 위하여 무기영양 환경(autotrophic environmental) 조건을 유지하고, 두번째 반응기에서는 유기황을 제거하기 위하여 유기영양 박테리아(heterotrophic bacteria)를 사용할 수 있도록 유기영양의 성장조건을 유지한다. 첫번째 반응기에서는 무기황을 제거하기 위하여 *T. ferrooxidans*나 *S. acidocaldarius*를 사용할 수 있다. 석탄에 함유된 여러 종류의 유기황 화합물들을 산화할 수 있는 heterotrophic bacteria의 혼합 배양균(mixed culture)을 두번째 단계에 사용한다. 석탄에 함유된 유기황 화합물을 제거할 수 미생물들은 지금도 분리,

Table 3. Influence of important process parameters on microbial coal desulfurization in slurry reactors.

Coal Quality	Pyritic sulfur (%)	Particle size(μm)	Pulp density (%)	Temp.(°C)/ Micro-organism	Pyrite removal(%)/ duration (day)	Maximum pyrite oxidation rate (mg S/L.d)	References
USA, Illinois	12.19	74	20	28/T	90/16	100~200	Detz and Maczuga[19]
Coal refuse	10.5	147~417	3.3	28/T	n.g.	600	Kargi[25]
Pennsylvania	2.1	125	5	70/S	30/12		Kargi and Dervoni[65]
FRG	0.64~1.14	<500	10~30	27/T	30~65/1.5~2.5		Uhl <i>et al.</i> [53]
FRG	3.6	500	10	30/T	90/14	338	Beyer <i>et al.</i> [16]
USA, UK, FRG	0.6-2.5	<100	up to 20		80~90/9	n.g.	Huber <i>et al.</i> [52]
Korea, Hard coal	3.12	<420	up to 40	28/T	90~98/10~15	400~1300	Ryu <i>et al.</i> [44]
German Bituminous	0.5~3.6	<500	2-30	30/T	90/12~28		Beyer <i>et al.</i> [16]
FRG	2.0	<500	up to 30	30/T	90/30	230~350	Beyer <i>et al.</i> [16]

where T=*Thiobacillus ferrooxidans*, S=*Sulfolobus acidocaldarius*

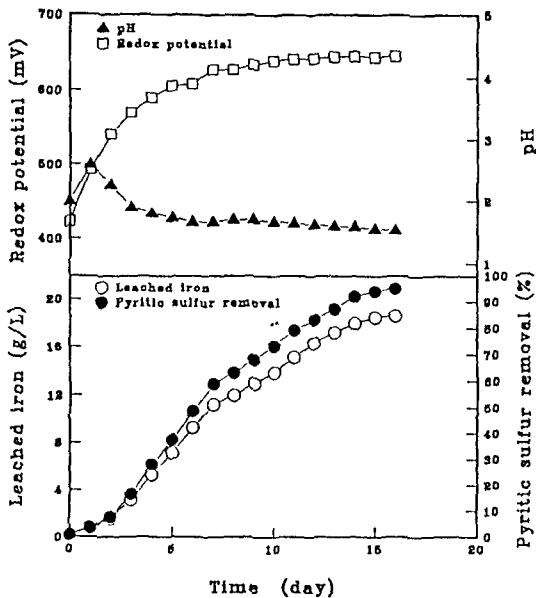


Fig. 5. Microbial desulfurization of coal in the airlift reactor at 70%(w/v) coal slurry.

발견되고 있고, facultative autotroph이고 호열성인 *S. acidocaldarius*가 석탄의 유기황의 제거에 사용이 가능하다.

슬러리 반응기를 이용한 석탄 탈황의 주요 연구 결과들을 Table 3에 제시하였다. 석탄 슬러리 반응기에서의 탈황에 관한 연구의 대부분은 석탄 슬러리의 농도가 10~30%의 범위에서 10~30일 동안에

약 80~90%의 pyritic sulfur의 제거가 가능하다. 고농도 석탄 슬러리에는 석탄의 침전 등으로 탈황 속도가 감소하기 때문에 대부분의 연구들이 30% 이하의 낮은 석탄 슬러리 농도에서 탈황이 수행되었다(Table 1~3). 그러나, 저자는 air nozzle이 부착된 airlift 슬러리 반응기에서 70%의 고농도의 슬러리 농도에서도 단지 1 vvm의 공기유량만으로 석탄의 침전이나 몽침이 없이 약 15일 동안에 90% 이상의 높은 탈황율을 얻을 수 있었다(Fig. 5). 지금까지의 대부분의 연구들은 실험실 규모인 소규모 장치에서의 회분식 배양에 의한 탈황으로 긴 체류 시간이 필요했지만, 다단연속 슬러리 반응기를 사용한 Uhl 등[53]은 1.5~2.5일의 짧은 기간동안에 약 40~70%의 pyritic sulfur를 제거가 가능하였다. 이러한 결과들을 바탕으로 석탄 입자의 원활한 혼합을 제공할 수 있는 air nozzle이 장착된 다단연속 슬러리 반응기를 석탄의 미생물 탈황공정의 효율을 높이기 위해 사용할 수 있다.

7.2 파이프라인에서의 석탄의 미생물 탈황공정

CWM의 준비와 파이프라인을 통한 석탄 슬러리의 수송을 고려할 때, 석탄의 미생물탈황은 석탄을 소비지역으로 수송하기 위하여 사용할 수 있는 파이프라인에 적용할 수 있으므로, 파이프라인을 통한 미생물 탈황은 석탄의 세정공정에 잘 조합된다[49]. 이 공정은 독립된 반응기가 필요하지 않기 때문에

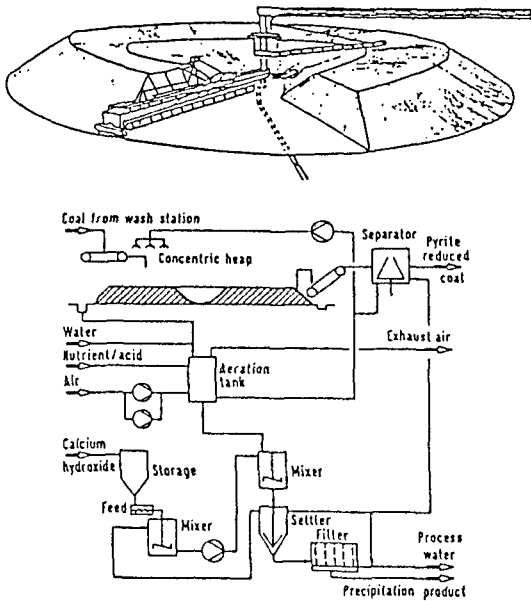


Fig. 6. Percolation of coal on a ring heap.

고정자본을 줄일 수 있지만 다른 공정들에 비하여 여러가지의 문제점들이 있다. 파이프라인 공정을 사용할 때 주요 문제점 중의 하나가 온도, 용존산소와 이산화탄소의 농도, pH 등과 같은 공정변수들의 조절이 어렵다는 점이다. 파이프라인의 표면에서 황철광 산화물의 침전, 파이프라인의 부식과 도시 인접 지역에서 pyrite 산화 생성물($Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(OH)_3$, H_2SO_4)들의 처리문제, 교반, 이산화탄소의 공급문제 등이 앞에서 언급한 탈황공정에 비하여 파이프라인의 공정이 부적합하다. 그리고, 파이프라인에 의해 수송하는 과정에서 탈황은 많은 re-aeration이 필요하기 때문에 합리적인 공정으로 보이지는 않는다[33].

7.3 저탄장에서의 미생물 탈황공정

미생물을 이용한 석탄의 탈황공정, 즉 청정석탄(clean coal)을 생산하기 위해 가능한 탈황공정 중의 하나가 야적장에서의 탈황공정이다. Beier[50]가 제시한 것처럼 석탄더미에 저장된 석탄의 일부가 원형저탄장(concentric stokpile)에 저장되는 기간동안에 처리할 수 있다. 야적장에서의 석탄의 탈황에 대해 가능한 대표적인 공정을 Fig. 6에 보였다. 원형저탄장의 한쪽방향에서 석탄을 연속적으로 공급하

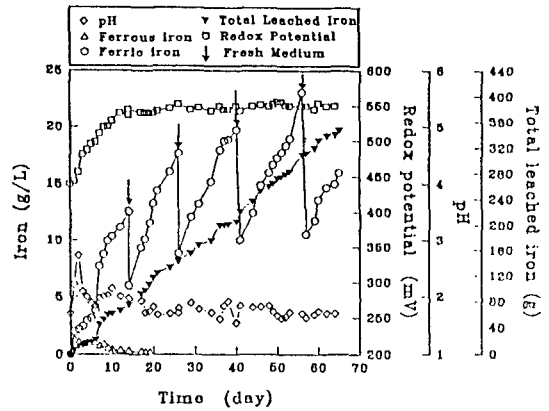


Fig. 7. Sulfur removal of coal during microbial desulfurization of coal in a packed bed ($d_p=2.0\sim 4.0$ mm).

고, 반대방향에서는 탈황된 석탄을 제거하는 공정이다. 저탄장에서의 미생물 탈황공정은 슬러리 탈황공정과 유사하다. 산소와 CO_2 는 순환여과액의 aeration에 의해 공급된다. 순환여과액은 석탄위에 살포되고, 석탄더미를 통과하면서 미생물에 영양분을 공급하고, 석탄더미의 밑에서 모여져 공기로 포화한 후 석탄에 살포하기 위해 재순환된다. 폐기물의 철 농도와 황산이 증가함에 따라 calcium sulfate와 iron hydroxide의 혼합물로 침전시켜 일부를 연속적으로 제거한다.

석탄 슬러리의 탈황과는 달리 석탄의 야적조건에서 석탄의 미생물 탈황에 관한 연구는 매우 드물고 [55, 56] 몇몇 연구만이 생태학적 관점에서 수행되었다[58, 59]. McCready와 Zentilli[59] 그리고 Pooley와 Atkins[60]는 percolation 장치에서 배양된 원탁(coarse coal)의 미생물 탈황 가능성에 대해 조사하였다. 석탄 야적장을 모사한 고정층에서 석탄으로부터 무기황(pyritic sulfur, FeS_2)의 미생물 탈황과정의 대표적인 예로서 순환용액의 pH, redox potential 및 액상으로 추출된 pyritic sulfur의 농도변화를 Fig. 7에 보였다[61]. 탈황대상으로 선정된 석탄은 국내의 한양탄광에서 생산된 무연탄이다. 조업하는 동안에 방출된 pyritic sulfur 농도의 증가가 둔화될 경우에 새로운 배지(mineral salt solution)로 교환하면서 조업하면(화살표), 그림에서 보는 바와 같이 박테리아에 의한 탈황 활성을 높게 유지가 가능하다.

Table 4. Pyritic sulfur removal from coal in packed beds.

Reference	Beyer[55]	Tillet and Myerson[56]	McCready and Zentill[59]	Pooley and Atkins[60]	This work	
Strain	TF (BF 219)	TF (ATCC 13661)			TF (ATCC 19859)	
Coal	Bituminous	Bituminous	Bituminous	Bituminous	Anthracite	
Total sulfur (%)	4.0		4.24		7.26	14.75
Pyritic sulfur (%)	2.4				6.17	13.49
Particle size (mm)	0.5~2.0	12.5	6.35~12.7	1~19	1~2	2~4
Residence time (day)	70	117	110	50	65	65
Sulfur removal rate (mg Pyritic-S/kg-coal day)	130		240~320		429	589
Pyrite removal (%)	75~83	6		24.2	34	42

where TF: *Thiobacillus ferrooxidans*

Table 5. Sulfur removal and cell concentration in coal after 150 days (no liquid medium circulation).

Particle size	0.5~1.0 (mm)			below 4.0 mm (mixed size)		
Initial pyritic iron (mg/g-coal)	36.0			69.0		
Bed height (m)	Pyritic iron (mg/g-coal)	Sulfur removal (%)	Cell number (cells/g-coal x 10 ¹⁰)	Pyritic iron (mg/g-coal)	Sulfur removal (%)	Cell number (cells/g-coal x 10 ¹⁰)
0.05	2.7	92.5	48.2	2.7	96.1	24.7
0.25	18.5	48.6	13.6	37.7	45.4	10.5
0.45	33.9	5.8	5.8	67.4	2.3	7.9
0.65	34.0	5.6	5.6	59.3	14.1	9.4

야적장에서 석탄의 미생물 탈황을 모사하기 위해 고정층에서 석탄의 탈황을 연구한 본 연구결과와 문헌의 결과를 Table 4에 제시하였다. Table 4로부터 알 수 있듯이 탈황속도와 탈황율은 석탄입자의 크기에 많은 영향을 받는다. 석탄입자가 상대적으로 큰 경우 탈황율이 낮고[56, 60], 입자의 크기가 비교적 작은 경우에는 상대적으로 높은 탈황속도와 제거율을 얻을 수 있다[55, 59]. 저자에 의해 연구된 고정층에서의 pyritic sulfur의 산화속도는 1.0~2.0 mm의 석탄의 경우 429 mg pyritic-S/kg-coal day (6.950 mg pyritic-S/kg pyritic-S day)이고, 2.0~4.0 mm의 황철광의 경우 산화속도는 589 mg pyritic-S/kg-coal day(4,367 mg pyritic-S/kg pyritic-S per day)로 석탄 슬러리의 탈황공정에서의 탈황속도 1,000~1,500 mg pyritic-S/kg-coal day보다는 훨씬

낮은 탈황속도를 얻었다[15].

여러 연구진에 의해서 지적된 바와 같이 저탄장에서의 미생물 탈황공정을 적용하기 위한 석탄입자의 크기는 0.5~1.0 mm 이상의 입자가 적합하다[55, 60]. 그러나, 저자의 연구에 의하면 0.5~1.0 mm의 입자분포를 갖는 무연탄의 고정층일 경우에는 낮은 배지 순환속도 때문에 실제 탈황공정에 적용하기는 어려울 것으로 고려된다[61]. 석탄 입자의 분포가 넓은 4.0 mm 이하의 고정층의 경우에도 전혀 배수가 되지 않기 때문에 탈황공정에 적용이 불가능하였다. 따라서, 야적장에서 미생물 탈황공정을 적용하기 위해서는 석탄입 크기가 1.0 mm 이상이어야 하고, 균일한 입자분포가 요구된다.

1.0 mm 이하의 고정층과 입자분포가 넓은 고정층에서 배수문제 때문에 원활한 탈황이 이루어지지

는 않지만, 석탄의 야적장에서 미생물 탈황공정을 도입할 때 일어날 수 있는 현상중의 하나로 초기에 황산화 박테리아를 접종한 후 150일 동안 방치된 고정층에서의 높이의 변화에 따른 석탄의 pyrite 양과 pyritic sulfur의 제거율 및 cell 농도를 Table 5에 제시하였다[61]. 150여일 경과후에 고정층의 상부에는 황산화 박테리아의 산화작용에 의해 pyritic가 산화되어 형성되는 철이온과 황의 산화형태인 sulfate가 주성분인 노란 결정의 "Yellow Body"가 생긴다. 1.0 mm 이하와 4 mm 이하의 넓은 입자 분포를 갖는 두 석탄 고정층 표면의 석탄들은 약 92% 이상의 대부분의 황철광이 산화되었고, 중간층 이상의 상층부에서는 많은 양(45% 이상)의 황철광이 제거가 가능하였다. 황산화 박테리아가 호기성이기 때문에 표층에서 높은 탈황율을 보이지만, 하부층에서는 산소와 이산화탄소가 공급되지 않아 거의 탈황이 이루어지지 않는 것으로 보인다. 위의 결과로부터 미생물에 의한 석탄 탈황공정은 액체배지를 석탄층에 순환시키지 않고, 단지 황산화 박테리아의 접종만으로도 야적장에서 석탄의 부분적인 탈황이 가능하다.

저탄장에서의 미생물에 의한 탈황공정의 특성에 대한 연구가 부족하고, 탈황효율을 높이기 위해서는 산소와 CO₂ 등의 영양분을 충분히 공급할 수 있도록 배지의 순환을 높일 수 있는 장치의 설계가 필요한 어려움이 있지만, 저탄장에서 석탄을 장기간 저장하는 동안에 고유황 석탄으로부터 미생물 탈황공정에 의해 pyritic sulfur를 제거할 수 있는 장점이 있다.

8. 미생물 탈황공정의 경제성

미생물을 이용한 석탄의 탈황공정은 기존의 탈황공정에 비하여 훨씬 경제적인 것으로 평가되고 있다. Table 6에 기존의 탈황공정과 미생물 탈황공정에 대한 비용을 비교하였다[19]. 미생물 탈황 공정이 가격면에서 경쟁력이 있는 것으로 평가되고 있다. Meyer 공정이나 그와 관련된 화학공정을 이용할 경우에도 \$20/t이 소요되지만, 미생물 탈황공정을 이용할 경우에는 사용된 균주에 따라 \$9-14/t이 소요된다.

산업용 규모의 상업화된 미생물 탈황공정은 없지

Table 6. Comparison of cost estimates for various processes for sulfur removal from coal.

Process	Approximate \$ /ton	Estimator
Pre-combustion		
Microbiological	12	Detz <i>et al.</i> [19]
Battelle hydrothermal	20	Detz <i>et al.</i> [19]
TRW/Myers	20	Detz <i>et al.</i> [19]
Kenocott leaching	22	Detz <i>et al.</i> [19]
OTISCA-deep cleaning	48~56	Keller[62]
Post combustion		
Flue gas desulfurization	16	Detz <i>et al.</i> [19]

만 Beyer 등[63]과 Hone[13] 및 Uhl 등[54]의 몇몇 연구진에 의해 semi-technical 규모의 탈황공정이 개발되어 있다. 산업용 규모의 탈황공정이 없기 때문에 석탄의 미생물 탈황공정의 경제성 평가는 실험실 규모의 연구결과를 토대로 평가되고 있다. 일반적으로 석탄의 미생물 탈황은 반응속도가 느리기 때문에 긴 체류시간이 필요하다. 따라서, 석탄의 미생물 탈황공정의 비용은 부피가 큰 반응기의 필요에 의해 수반되는 비용에 영향을 많이 받는다. 반면에 상온(*T. ferrooxidans*)과 상압에서 반응이 수행되기 때문에 장치 설치를 위한 투자비가 상대적으로 낮다. 그러나, 조업비와 에너지 비용은 실질적으로 분쇄, aeration, 석탄의 세척과 여과, 석탄의 건조 및 폐수처리에 소요된다. 만약 석탄을 즉시 사용하지 않는다면 비축하기 위한 부수적인 비용이 추가된다. 큰 반응기 체적과 관련된 또 다른 공정상의 문제는 필요한 온도의 유지이다. *T. ferrooxidans*의 경우에 탈황공정중 방출된 열은 필요한 온도로 슬러리를 유지하는데 사용된다고 가정된다. 높은 탈황속도에서는 과열을 피하기 위하여 열을 제거하여야만 한다. *S. acidocaldarius*를 사용할 때에는 온도를 60~80°C로 유지하기 위하여 부가적인 열이 필요하다.

Table 7에 기존의 연구결과를 토대로 석탄의 미생물 탈황공정의 경제성 분석 결과를 제시하였다. 석탄 탈황공정의 경제성은 사용균주와 공정에 따라 다소 차이가 있다. *S. acidocaldarius*를 사용하는 경우에는 상온에서 조업이 가능한 황-산화 미생물들에 비하여 상대적으로 고온의 유지가 필요하기 때문에

Table 7. Estimation of costs for microbial removal of pyrite from coal on an industrial scale.

Process	Slurry system				Heap
	28°C	30°C	28°C	70°C	
	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>
Reference	Detz and Barvinchak[19]	Bos <i>et al.</i> [49]	This work	Biesert[63]	Beier[48]
Coal-throughput (t/d)	8,000	275	8,000	550	420
Particle size (µm)	<74	<100	<420	—	500
Required total reactor volume (m ³)	600,000	12,500	240,000	43,000~19,000	—
Required area (m ²)					30,000
Pyrite content (%)	2	0.5	3.6	0.8~1.6	0.6
Coal pulp density (% w/v)	20	20	60	20	—
Residence time (day)	18	9	12	10~22	28
Pyrite removal (%)	90	90	90	60~90	82
Specific investment cost (DM/t py)	26	100~130	80	24~45	70
operation cost (DM/t)	27	35~53	20	84~115	54

조업비가 많이 소요된다. 그리고, 야적장에서의 탈황공정은 설치비가 적게 소요되고, 조업비는 슬러리 시스템과 유사하다. 고농도의 석탄농도에서 탈황속도의 감소없이 탈황이 가능하다면, 미생물 탈황공정의 경제성을 높일 수 있다. Table 7에서 보는 바와 같이 Bos 등[49]과 Detz와 Barvinchak[19]는 약 20%의 석탄 슬러리에서 조업을 하므로 반응기의 부피가 커야 하지만, 저자의 연구의 결과에 의하면 airlift bioreactor에서 석탄의 미생물 탈황은 70% (w/v)의 높은 슬러리 농도에서도 성공적으로 탈황이 가능하였기 때문에 60%의 석탄농도를 기준으로 할 때 반응기의 부피는 약 30~40%로 줄어든다. 그리고, 탈황과정에서 생성되는 폐수의 양이 감소하기 때문에 투자비와 조업비를 절감할 수 있어 미생물 탈황공정의 경제성을 높일 수 있다. 이상의 결과들을 종합해 볼 때, 기존의 탈황공정들에 비하여 미생물 탈황공정은 경제적인 경쟁력이 있는 것으로 평가할 수 있다.

9. 결 언

황산화 미생물을 이용하여 clean coal을 생산하기 위한 미생물 탈황공정의 개념을 제시하였다. 황산화 미생물들을 이용한 미생물 탈황공정은 석탄에 존재하는 여러 종류의 황화합물들을 제거하기 위한 유망한 방법중의 하나이다. 이 공정은 청정에너지를 생산하기 위한 석탄이나 원유의 탈황 뿐만 아니라 제련공정에서 발생하는 유화수소 등 각종 산업공정에서의 탈황공정에 적용이 가능하다.

미생물 탈황공정에 의해서 석탄에 함유된 pyrite의 90% 이상 제거가 가능하지만, 여러 종류의 유기황들을 제거하기 위해서는 보다 다양한 종류의 황산화 미생물들의 발견과 동정이 필요하다. 석탄의 탈황공정에 가장 효율적인 박테리아는 *Thiobacillus ferrooxidans*와 *Sulfolobus acidocaldarius*이다. 미생물에 의한 석탄의 탈황공정은 Coal-Water-Mixture 제조와 같은 석탄 슬러리 시스템이나 저탄장 등에 적용이

가능하다. 이 탈황공정을 실용화하기 위해서는 석탄의 미생물 탈황과 관련된 기술적, 경제적인 문제를 해결하기 위해서는 보다 많은 연구와 개발이 필요하다.

감 사

이 연구는 과학기술처에서 주관하는 첨단요소과제의 연구결과입니다. 그동안의 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Eliot, R.C.: "Coal Desulfurization Prior to Combustion", Noyes Data Corp., NJ (1978).
- Meyers, R.A.: "Coal Desulfurization", Marcel Dekker, Inc., New York (1977).
- Wheelock, T.D.: "Coal Desulfurization: Chemical and Physical Methods", American Chemical Society, Washington DC (1977).
- Dugan, P.R. and Apel, W.A.: Proc. 3rd Symp. on Coal Prep. **1**, 10 (1977).
- Monticello, D.J. and Finnelly, W.R.: *Annu. Rev. Microbiol.*, **39**, 371 (1985).
- Beyer, M., Ebner, H.G., Assenmacher, H. and Frigge, J.: *Fuel*, **66**, 551 (1987).
- Brierley, C.L.: *Dev. Ind. Microbiol.*, **18**, 273 (1977).
- Kargi, F.: *Biotechnol. processes*, **3**, 241 (1984).
- 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).
- Dugan, P.R. and Apel, W.A.: "Microbial Desulfurization of Coal", in *Metallurgical Application of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena* (L.E. Murr, S.E. Torma and J.A. Brierley, eds.), Academic Press. New York (1978).
- Dutrizac, J.E. and MacDonald, R.J.C.: *Miner. Sci. Eng.*, **6**, 59 (1974).
- Silverman, M.P.: *J. Bacteriol.*, **94**, 1046 (1967).
- Hone, H.J., Beyer, M., Ebner, H.G., Klein, J., and Juntgen, H.: *Chem. Eng. Technol.*, **10**, 173 (1987).
- Kodama, K., Umehara, K., Shimizu, K., Nakatani, S., Minoda, Y. and Yamada, K.: *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 45 (1973).
- Ryu, H.W., Yoo, H.J., Chang, Y.K. and Kim, S.D.: "Microbial Desulfurization of Coal by *Thiobacillus ferrooxidans*", In "Fluidized Bed and Three-Phase Reactors", (Chun H.S. and Kim S.d., eds.), Korea (1992).
- Beyer, M., Ebner, H.G. and Klein, J.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **24**, 342 (1986).
- Beyer, M., Ebner, H.G. and Klein, J.: "Bacterial Desulfurization of German hard coal" In "Fundamental and Applied Biohydrometallurgy" R.W. Lawrence, R.M.R. Branikon and H.G. Ebner, eds.), pp. 151-164, Elsevier, Amsterdam (1986).
- 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).
- Detz, C.M. and Barvinchak, G.: *Min. Conger. J.*, **65**, 75 (1979).
- Gruder, S. and Genchev, F.: *C.R. Acad. Bulg. Sci.*, **32**, 353 (1979).
- 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 European Congress on Biotechnology*, Munchen, Vol. 3, pp. 151-159. Merlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach/Florida-Basel (1984).
- Olsen, T., Ashman T., Torma D., Murr L.E.: "Desulfurization of Coal by *Thiobacillus ferrooxidans*", In "Biogeochemistry of Ancient and Modern Environments", 693-703, Springer, Berlin, (1980).
- Brock, T.D., Brock, K.M., Belly, R.T., and Weiss, R.L.: *Arch. Microbiol.*, **84**, 54 (1972).
- Frye, R., Master thesis, The Ohio State University, 1985.
- Kargi, F. and Robinson, J.M.: *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 2115 (1982).
- Silverman, M.P. and Lundgren, D.G.: *J. Bacteriol.*, **77**, 642-647 (1959).
- Langworthy, T.A., *J. Bacteriol.*, **130**, 1326 (1977).
- Lacey, D.T. and Lawson, F.: *Biotechnol. Bioeng.*, **12**, 29 (1970).
- Brown, J.B.: *Can. mineral*, **19**, 696 (1970).
- Kargi, F.: *Enzyme Microb. Technol.*, **4**, 13 (1982).

31. Andrews, G.F. and Maczuga, J.: *Biotech. Bioeng. Symp.*, **12**, 337 (1982).
32. Rinder, G. and Beier, E.: *Erdoel Kohle*, **36**, 170 (1983).
33. Hoffman, M.R., Faust, B.C., Panda, F.A., Koo, H.H. and Tsuchiya, H.M.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **42**, 259 (1981).
34. Dugan, P.R. and Apel, W.A., "Microbial Desulfurization of Coal", In "Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related microbiological Phenomena", (L.E. Murr, A.E. Torma and J.A. Brierley, eds.), pp. 223-250. Academic Press, New York (1978).
35. Torma, A.E. and Murr, L.E.: "A Biohydrometallurgical Approach in Desulphurization of Coal". 2nd Chemical Congress of North American Continent, 24-29 August, San Francisco (1980).
36. Kos, C.H., Bijleveld, W., Grotenhuis, T., Bos, P., Poortter, R.P.E. and Kuenen, J.G.: "Composition of Mineral Salts Medium for Microbial Desulfurization of Coal", In "Recent Progress in Biohydrometallurgy", (G. Rossi and A.E. Torma eds.), pp. 479-490, Cagliari, Italy (1983).
37. Kargi, F. and Robinson, J.M.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **44**, 878 (1982b).
38. Murr, L.E. and Mehta, A.P.: *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 743 (1982).
39. Gokcay, C.F. and Yurteri, R.N.: *Fuel*, **62**, 1223 (1983).
40. Murphy, J., Riestenberg, E. and Mohler, R.: "Coal Desulphurization by Microbial Processing: In "Processing and Utilization of High Sulphur Coals", (Y.A. Attia, ed.), pp. 643-652, Elsevier, Amsterdam (1985).
41. Kargi, F. and Robinson, J.M.: *Biotechnol. Bioeng.*, **27**, 41 (1985).
42. 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).
43. Myerson, A.S.: *Biotechnol. Bioeng.*, **26**, 1413 (1981).
44. Ryu, H.W., Chang, Y.K. and Kim, S.D.: "Microbial Desulfurization of Coal of *Thiobacillus ferrooxidans*", Proc 2nd Annual Symposium of BioProcess Engineering Research center, **135-145**, September, Taejeon (1992).
45. Kargi, F. and Robinson, J.M.: *Biotechnol. Bioeng.*, **25**, 687 (1984).
46. Andrews, G.F., Dorroch, M. and hansson, T.: *Biotechnol. Bioeng.*, **32**, 813 (1988).
47. Dugan, P.R. and Apel, W.A.: US Patent 4,456,688 (1984).
48. Beier, E.: "Micorbe-Assisted Pyrite Removal from Hard Coal with Due Consideration of Ensung Alterations of the Organic Coal Substance", in "Bioprocessing and Biotreatment of Coal" (Donald L. Wise, ed.), Marcel Dekker INC., New York and Basel (1990).
49. 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* (R.W. Lawrence, R.M.R. Branion and H.G. Ebner, eds.), pp. 129-150, Elsevier, Amsterdam (1986).
50. Bier, E.: "Removal of Pyrite from Coal using Bacteria", In proceedings of the First International Conference on Processing and Utilization of High Sulfur Coals, Columbus, Ohio (1985).
51. Rice, P.A. and Rabolini, F.: "Biological Treatment of Acid mine Water", Prep. Pap. Symp. Coal Mine Drain. Res., 4th Meeting, pp. 293-306 (1972).
52. Huber, T.F., Kossen, N.W.F., Bos, P. and Kuenen, J.G.: "Modelling Design and Scale-up of A Reactor for Microbial Desulphurization of Coal". In *Recent Progress in Biohydrometallurgy*, (G. Rossi and A.E. Torma, eds.), pp. 279-289, Cagliari, Italy (1983).
53. Uhl, W., Hone, H.J., Beyer, M. and Klein, J.: *Biotechnol. Bioeng.*, **34**, 1341 (1989).
54. Klein, J., Beyer, M., Afferden, M.V., Hodek, W., Pfeifer, F., Seewald, H., Wolff Fischer, E. and Juntgen, H.: "Coal in Biotechnology" in "Biotechnology, vol. 6b", (H.J. Rehm and G. Reed eds.) VCH, Weinheim, FRG, pp. 497-567 (1988).
55. Beyer, M.: *Biotechnol. Lett.*, **9**, 19 (1987).
56. Tillet, D.M. and Myerson, A.S.: *Biotechnol. Bioeng.*, **29**, 146 (1984).
57. Radway, J.C., Tuttle, J.H., Fendinger, N.J. and Means, J.C.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **53**, 1056 (1987).

58. Harrison, A.P.: *Appl. Environ. Microbiol.*, **36**, 861 (1978).
59. McCready, R.G.L. and Zentilli, M.: "A Feasibility Study on The Reclamation of Coal Waste Dumps by Bacterial Leaching", *CIM Bull.* 78, No. 876, 67-68 (1985).
60. Pooley, F.D. and Atkins, A.S.: "Desulfurization of Coal using Bacteria by both Dump and Process Plat Techniques", In "Recent Progress in Biohydrometallurgy" (Rossi, G. and Torma, A.E. eds.) pp. 551-526, Caliarì, Associazione Mineraria Sarda (1983).
61. Kim, S.D., Chang, Y.K., Ryu, H.W. and Lee, T.H.: "A Study on Microbial Desulfurization of Coal (II)", MOST (1992).
62. Keller, L. and Murr, L.E.: *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 83 (1982).
63. Biesert, G., Backbro, K., Johnsson, C., Linne, E. and Hhl, W.: "Mikrobiell Avsvavling av Kol", Lunds Tekniska Hogskola, Lund, Sweden (1987).
64. Beyer, M., Hone, H.J. and Klein, J.: "A Multi-stage Bioreactor for Continuous Desulphurization of Coal by *Thiobacillus ferrooxidans*", International Symposium on Biohydrometallurgy, 12-16 July, Warwick, UK (1987).
65. Kargi, F. and Dervoni, T.D.: *Biotechnol. Letter*, **5**, 33 (1983).