

철산화 박테리아 *Thiobacillus ferrooxidans*를 이용한 충전탑 반응기에서의 석탄의 생물학적 탈황

류 희 옥

승실대학교 환경·화학공학과
(접수 · 1999. 2. 24., 게재승인 · 1999. 2. 25.)

Microbial Desulfurization of Coal by Iron-Oxidizing Bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* in packed beds

Hee Wook Ryu

Department of Chemical and Environmental Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea
(Received · 1999. 2. 24., Accepted : 1999. 2. 25.)

To evaluate the technical feasibility of microbial coal desulfurization during the storage in coal dumps, microbial pyrite oxidation in a packed column reactor with *Thiobacillus ferrooxidans* has been investigated. For microbial desulfurization in a packed reactor system, coal particle size over 1.0 mm with uniform size distribution seems to be most suitable as far as drainage behavior and accessibility of pyrite are concerned. When coal samples of 1~2 and 2~4 mm particle size were used, about 32~42% of pyritic sulfur was removed within 70 days. The rate of pyritic sulfur oxidation was in the range of 348~803 mg S/kg coal · d. and the sulfur removal rates in packed columns were about 15~25% of those in suspension cultures. Without any circulation of liquid medium, microbial coal desulfurization could be possible by the inoculation of *T. ferrooxidans* along on the coal dump. It was concluded that a microbial percolation process is one of possible processes for the desulfurization of high sulfur coal during a long-term storage.

Key Words : microbial coal desulfurization, *Thiobacillus ferrooxidans*, pyritic sulfur, packed column

서 론

주요 에너지원중 하나인 석탄의 연소과정에서 발생하는 아황산 가스는 대기오염과 산성비로인한 토양오염의 주범중의 하나이다. 이러한 문제들은 석탄의 연소중에 또는 석탄의 연소 전후에 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 방법이 있으나 이들 방법들은 장치의 마모와 부식이 심하고, 특히 화학적 탈황공정은 고온(100~400°C), 고압(100~800psi)에서 조업되므로 에너지의 소모량이 많을 뿐만 아니라 실제 적용하기 위해서는 정교한 기술을 필요로 한다(1-2). 또한, 부유(floatation)나 자기적 분리(magnetic separation)와 같은 물리적인 방법은 화학적 방법에 비하여 경제적으로 유리하지만,

석탄내에 미세하게 분산되어 있는 pyrite을 제거할때 석탄 입자가 함께 제거됨으로서 에너지 손실이 일어나고, 유기황 성분의 제거가 어려운 단점이 있다.

석탄에 함유되어 있는 무기황과 유기황의 제거하기 위해 황산화 박테리아의 이용에 관한 많은 연구가 보고되었다(3-9). 미생물 탈황방법은 연소전에 황 성분을 제거하므로 투자비와 운전 비용이 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(3-12). 지난 수년동안 *T. ferrooxidans*에 의한 석탄의 pyrite 제거에 관한 많은 연구들이 진행되었고(3-9), 이들의 연구 결과에 의하면, 10~30일내에 석탄의 황을 80~95%까지 제거가 가능하다.

석탄의 미생물 탈황은 airlift 반응기를 이용하는 슬러리 공정이 적합한 것으로 알려져 있다. 이 공정은 탈황 속도가 높은 장점이 있지만, 반응기의 부피가 커야되는(년간 100,000 ton의 석탄을 처리하기 위해 필요로 하는 반응기의 체적 = 12,500 m³) 단점이 있다(13). 이러한 단점을 극복하기 위해서는 40 (w/v)%

† Corresponding Author : Department of Chemical and Environmental Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

Tel : 02-820-0611, Fax : 02-812-5378

e-mail : hwryu@saint.soongsil.ac.kr

이상의 고농도 석탄 슬러리에서 탈황기술의 개발이 필요하지만, 고농도 슬러리 액에서의 혼합과 물질전달, 미생물에 영향을 미치는 독성물질의 용출등으로 제약을 받고 있다.

슬러리 공정외에 또다른 미생물 탈황공정으로 야적장에서 석탄 탈황을 고려할 수 있다. 야적장에서의 탈황공정은 야적된 석탄에 탈황세균을 접종하고, 배지를 포함한 순환액을 석탄 위에 살포하여 석탄층을 통과하면서 미생물에 영양분을 공급하고, 순환액은 공기로 포화시켜 석탄에 살포시키는 일련의 방법이다. 석탄의 야적조건에서 석탄의 미생물 탈황에 관한 연구는 매우 드물고 (14-15), 몇몇 연구만이 생태학적 관점에서 수행되었다 (16) 본 연구에서는 야적장에서 미생물을 이용한 석탄의 탈황공정의 실용화 가능성을 평가하기 위하여 여러 석탄입자를 갖는 충전탑 반응기에서의 미생물 탈황특성을 조사하였다.

재료 및 방법

균주 및 배양방법

석탄의 생물학적 탈황을 위해 사용된 균주는 철산화 균주인 *Thiobacillus ferrooxidans* (ATCC 19859)이다. 균주의 성장 매지는 Silverman의 9K 배지를 사용하였다(17). 9K medium의 조성은 (NH₄)₂SO₄, 3.0 g/L; KCl, 0.10 g/L; K₂HPO₄, 0.50 g/L; MgSO₄·7H₂O, 0.50 g/L; Ca(NO₃)₂, 0.01 g/L; FeSO₄·7H₂O, 45 g/L이다. *T. ferrooxidans* 는 9K medium을 1N H₂SO₄을 첨가하여 pH는 2.0으로 조절하고, 온도는 28℃, 교반속도는 150 rpm의 조건으로 flask에서 shaking하미 3일간 배양한다. 이 배양액을 원심분리한 후 많은 양의 cell을 얻기 위하여 9K medium 10L가 들어있는 유리병에 옮기고, 공기를 공급하면서 28℃에서 3일간 배양하였다. 이 배양액을 약 20분간 12,000 rpm에서 원심분리하여 균체를 회수하고, 9K medium중 FeSO₄·7H₂O가 없는 무기염 배지로 현탁시킨 후 제 원심분리하였다 위 과정을 두번 반복한 후에 FeSO₄가 제외된 pH 1.8의 9K medium (mineral salt 용액) 500 ml에 넣어 4℃에서 보관하면서 접종에 사용하였다. 석탄의 탈황 실험에는 수확된 균주를 pyrite에 적응시키기 위하여 FeSO₄가 없는 mineral salt solution 1 L에 pyrite 10g을 첨가하고, 1N H₂SO₄를 사용하여 pH 1.8로 조절하였다. 약 14일간 배양한 후에 pyrite 입자와 cell을 1,200 rpm에서 20분 동안 원심분리에 의하여 분리하고, cell을 12,000 rpm에서 20분간 원심 분리하여 무기염 배지에 재현탁시켜 석탄탈황의 종균으로 사용하였다

석 탄

본 연구에서 국산 무연탄(한양탄)을 사용하였다. 사용된 석탄은 4종류의 입자크기(0.5~1, 1~2, 2~4, 0.5~4 mm)를 사용하였다 사용된 석탄의 입자크기별 황분석치를 Table 1에 제시하였다

실험 장치 및 방법

야적장에서 석탄의 미생물 탈황공정의 응용 가능성을 모사하기 위하여 고정층 반응기에서 탈황특성을 조사하였다. 실험에 사용된 장치는 고정층 반응기, 액분산기, 포기조등으로 구성되어 있다(Figure 1). 고정층 반응기는 스테인레스 스틸로 제작하였고, 크기는 0.125 m x 0.125 m x 10 m이다. 고정층 반응기 4기

Table 1 Sulfur and iron analysis of coal samples(11).

Analysis	Size of coal particles (mm)			
	0.5~1	1~2	2~4	0.5~4
Sulfur analysis (wt%)				
Total sulfur	5.60	7.26	14.75	6.77
Pyritic sulfur	4.00	6.17	13.49	5.38
Sulfate sulfur	0.05	0.04	0.04	0.05
Organic sulfur	1.44	1.05	1.22	1.34
Iron analysis (wt%)				
Total iron	4.25	5.81	12.32	5.37
Pyritic iron	3.60	5.40	11.80	4.78
Nonpyritic irons	0.65	0.41	0.52	0.59

에 입자크기가 0.5~1, 1~2, 2~4 및 0.5~4 mm 인 석탄을 각각 0.8 m까지 채웠고, 각 반응기에는 약 10~11 kg의 석탄을 충전하였다. 종균은 14일 동안 20% 석탄(pyrite)에 적응된 *T. ferrooxidans* (5 x 10¹⁰ cells/mL) 200 mL를 반응기에 충전된 석탄 상층부에 살포하여 접종하였다. 배지로는 9K 배지중 FeSO₄·7H₂O가 없는 무기염 배지를 사용하였고, 1N H₂SO₄로 pH2로 조절하였다. 포기조에 있는 6 L의 mineral medium을 peristaltic pump를 사용하여 700 mL/h의 일정한 유속으로 석탄에 살포하였고, 반응기를 통과한 액은 포기조에서 산소와 이산화탄소를 공급하기 위하여 공기로 재포화 시킨 후 순환시켰다. 포기조에서의 공기주입에 의한 배지의 증발손실을 방지하기 위하여 매 시료를 채취할 때마다 3차 증류수로 보충하였다. 황 산화 박테리아의 활성을 높게 유지하기 위하여 일정한 주기로 배지를 새배지로 교환해 주었다. 매 24시간마다 배지의 pH와 산화·환원 전위를 측정하였고, Fe²⁺와 Fe³⁺의 농도를 측정하기 위하여 배지 시료를 1mL씩 채취하였다

분석법

시료에 포함된 석탄 입자 및 기타 침전물을 제거하기 위하여 200rpm에서 10분간 원심분리한 후에 상등액을 취하여 분석에 사용하였다. 상등액에서의 총 철(Fe)농도와 Fe²⁺ 농도는 UV/

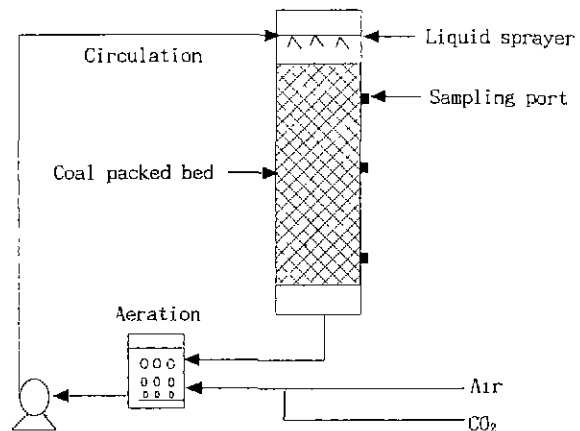


Figure 1. Schematic diagram of a packed bed bioreactor.

VIS spectrophotometer (Spectronic 21 UVD)를 사용하여 Murr 에 의해 제안된 흡광도법으로 분석하였다(18). Fe^{2+} 농도는 상등액 0.1mL에 *o*-Phenanthroline reagent 0.4mL를 섞고, 증류수로 2.5mL까지 채운 후 510nm파장에서 흡광도를 측정하였고, 수용액내의 철의 총량은 10% hydroxylamine hydrochloride 수용액 0.1mL를 첨가하여 Fe^{3+} 을 Fe^{2+} 로 환원시킨 후 Fe^{2+} 농도 분석법을 사용하여 측정하였다. *o*-Phenanthroline 방법에 의해서 철의 총량과 Fe^{2+} 이온을 분석한 후에 Fe^{3+} 이온의 양은 철의 총량과 Fe^{2+} 이온의 양간의 차이로부터 계산하였다 모든 흡광도 분석에는 3차 증류수를 사용하였다. Sulfate의 농도는 흡광도를 사용하여 분석하였다. 10% $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 용액 2mL에 추출액 2mL을 혼합한 후 흡광도를 UV/VIS spectrophotometer (Spectronic 21 UVD)를 사용하여 450nm에서 측정하였다(19) 석탄시료의 총 황함량은 ASTM의 Eschka method를 사용하여 분석하였다(20)

석탄 입자에 함유된 세균의 양은 세포 단백질로 측정하였다. 세포 단백질의 측정 방법은 Bradford 방법을 사용하였다. 석탄 1g을 2N-NaOH 3mL가 들어있는 5mL크기의 culture tube에 추출액 40 μ L, 발색시약 2mL를 첨가한 후 1분간 vortex mixer로 교반하였다. 60분간 실온에서 발색시킨 후 UV/VIS spectrophotometer (Jasco, V-550)를 사용하여 595nm에서 측정하였다. 검량선은 표준단백질로 bovine serum albumin을 사용하여 준비하였다.

결과 및 고찰

배지를 순환한 석탄에서의 미생물 탈황

석탄 입자크기가 1~2mm인 고정층에서 생물학적 탈황이 진행되는 동안에 순환배지의 pH, 산화·환원전위(oxidation-reduction potential) 및 pyrite의 산화에 의해서 액상으로 추출된 철이온의 농도 변화를 Figure 2에 도시하였다. 탈황이 진행

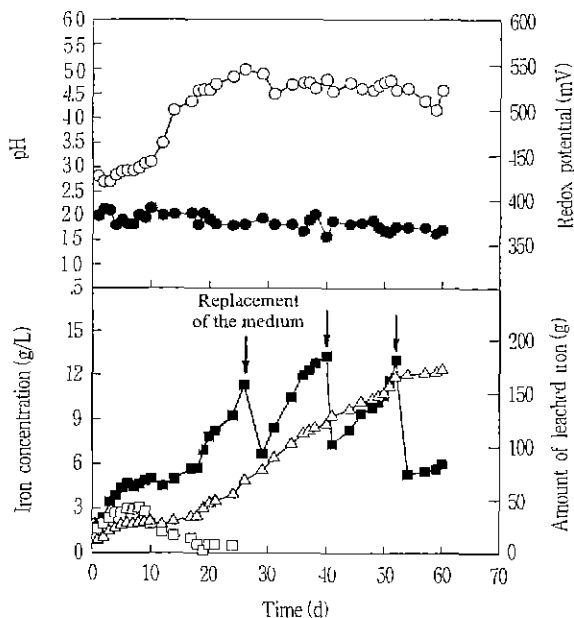


Figure 2. Sulfur removal of coal in a packed bed (coal particle size = 1.0~2.0mm). Symbols ● pH, ○ redox potential, □ ferrous iron, ■ ferric iron, △ amount of leached iron

되는 동안 미생물의 활성을 유지하기 위하여 배지로 추출되는 철 이온의 증가율이 둔화되거나 일정한 시간이 경과후 새로운 배지(minneral salt solution)로 교환하였다.

배양 초기 약 3일 동안은 석탄 자체의 완충력(buffering capacity) 때문에 배지의 pH가 상승하므로 황산용액을 사용하여 배지의 pH를 2.0 이하로 일정하게 유지하여 주었고, 그 이후에는 탈황이 진행되는 동안 배지의 pH는 약 1.5~2.0 사이로 유지되었다. ORP는 초기 420mV에서 탈황이 진행됨에따라 배양 10일 경과 후부터 급격하게 증가하여 약 20일 경과후에 520~550mV로 일정하게 유지되었다

배양과정에서 석탄으로 부터 용출된 철의 양은 초기 5일 동안에 약 28g이 용출되었고, 배양 12일 경과후 부터 서서히 증가하기 시작하다가 배양 18일 경과후 부터 배양 50일까지 급격하게 용출되기 시작하여 530g 까지 용출되었다. 용출된 총 철중 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 양은 초기에는 유사하였으나, 8일 배양후부터 Fe^{2+} 양이 감소하기 시작하였고, 20일 경과후 부터는 산화철이 주성분이었다. 배양 50일 경과 후 부터는 새배지로 교환한 후에도 더 이상의 철이 용출되지 않았다

석탄 입자크기가 2~4mm인 고정층에서 생물학적 탈황이 진행되는 동안에 순환배지의 pH, 산화·환원전위(ORP) 및 pyrite의 산화에 의해서 액상으로 추출된 철이온의 농도 변화를 Figure 3에 도시하였다. 탈황이 진행되는 동안 배양 14일, 26일, 41일, 및 57일 경과후 새로운 배지로 교환하였다. 포기조에 있는 배지를 새배지로 교환해줌에따라 둔화되었던 철용출이 다시 증가하였다. 고정층으로 부터 약 65일 동안에 약 347g의 철이 용출되었다. 석탄 입자크기 1~2mm의 고정층 생물반응기에서와 마찬가지로 배지의 pH는 1.5~2.0 범위로 일정하였고, ORP도 초기 440 mV에서 철이용출됨에따라 증가하기 시작하다가 배양 12일 경과 후 부터 약 550mV로 전 배양기간 동안에 일정하게 유지되었다.

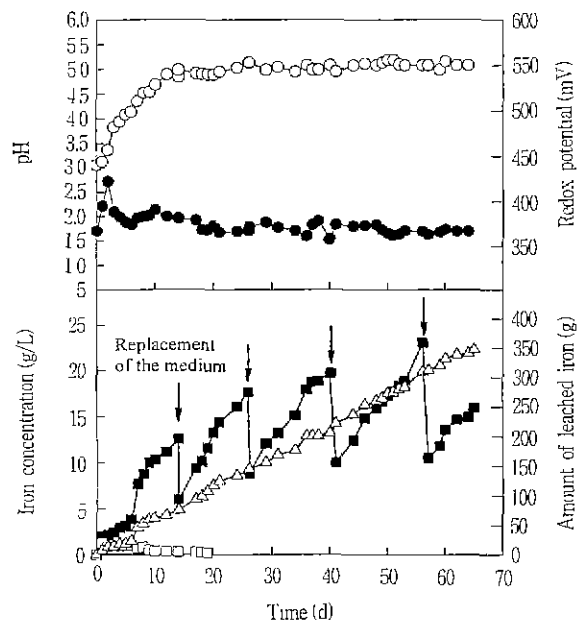


Figure 3. Sulfur removal of coal in a packed bed (coal particle size = 2.0~4.0mm). Symbols: ● pH, ○ redox potential, □ ferrous iron, ■ ferric iron, △ amount of leached iron.

Table 2 Sulfur removal from coal with different sizes.

Type of reactor	Particle size (mm)	Maximum sulfur removal rate		Pyritic sulfur removal (%) / duration (d)
		mg-S/g-pyritic S · d	mg-S/kg-coal · d	
Slurry reactor (11)	< 0.42	86.1	2,350	90/15
	1~2	34.4	2,230	58/25
Packed bed	2~4	28.5	3,360	48/25
	1~2	7.0	429	-
	2~4	4.4	589	-

Figure 2와 Figure 3에서 지언기를 제외한 용출된 철의 양을 기준으로 계산한 고정층 생물반응기에서의 탈황속도와 석탄슬러리의 농도가 20%(w/w)인 슬러리 반응기에서 탈황속도를 Table 2에 비교 정리하였다. 단위 질량의 pyrite를 기준으로 할때 현탁 배양과 고정층 배양에서 모두 석탄의 입자크기가 증가할 수록 석탄의 탈황속도는 감소하였다. 현탁 배양과정에서 얻은 탈황속도는 석탄 입자 크기에 따라 28.5-34.4 mg-S/g-pyritic-S · d 영역이었다. 반면에, 고정층 반응기에서는 석탄입자가 1.0~2.0mm인 경우 18일에서 50일 사이에서 평균 탈황속도는 7.0 mg-S/g pyritic-S · day이고, 석탄입자가 2.0~4.0mm인 경우 탈황속도는 4.4mg-S/g pyritic-S day이었다. 고정층 반응기에서 얻은 탈황속도는 동일한 입자크기의 현탁배양에서 얻은 탈황속도의 15~20% 수준이다. 이처럼 고정층 반응기에서 탈황속도가 낮은 이유는 고정층 내에서는 미생물의 성장과 활성 유지에 필요로하는 산소와 이산화탄소 등과 같은 영양분의 공급이 원활하지 못하기 때문으로 사료된다(3, 10-11). 한편, 단위질량의 석탄당 탈황속도는 입자크기가 클수록 증가하였다. 이는 본 연구에서 사용된 석탄의 황함량이 입자크기가 증가할 수록 황 함량이 높기 때문이다(Table 1).

70일 동안 *T. ferrooxidans*로 처리한 후, 고정층의 각각의 높이에서 석탄의 pyrite의 분석치를 Figure 4에 제시하였다. 두 석탄 입자층의 탈황율은 석탄층 상층에서 약 53~68%가 제거된 데 반하여, 하층에서는 약 10~17% 정도의 낮은 제거율을 보였다. 배수가 원활한 2.0~4.0mm의 석탄입자층의 경우에는 pyritic sulfur 제거율은 고정층의 바닥을 제외하고는 44% 이상의 탈황율을 얻을수 있었으나, 상대적으로 배수가 나쁜 1.0~2.0mm의 석탄층의 경우에는 하층으로 내려감에따라 탈황율이 현저하게 감소하였다. 이와 같은 현상은 배지의 순환에 의해서 공급되는 산소나 이산화 탄소가 고정층의 하부층 석탄까지 충분히 공급되지 못하기 때문으로 사료된다. 70일 간 처리한 후 석탄의 평균 탈황율은 1.0~2.0mm 입자층과 2.0~4.0mm의 입자층에서 각각 약 34%와 42%이었고, Table 2에 제시한 바와 같이 현탁배양에서 25일간 처리후의 탈황율(58%와 48%)에 비해 충전탑에서의 탈황효율이 낮음을 알 수 있었다(14). 석탄 분석치를 기준으로한 70일 배양기간의 평균 탈황속도는 1~2mm의 입자층은 348 mg S/kg coal · d (5.6mg-S/g pyritic S · d)이고, 2.0~4.0mm의 입자층에서는 803mg-S/kg-coal · d (6.8mg-S/kg pyritic-S · d)이었다.

70일 동안 조입한 후에 충전탑 반응기 높이에 따른 세포농도

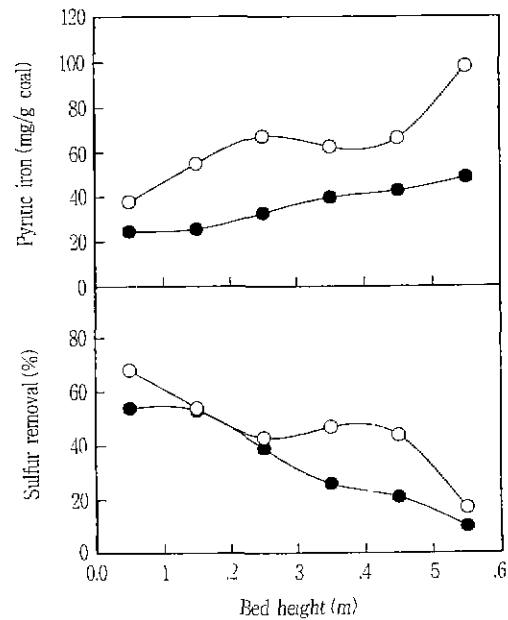


Figure 4 Removal of pyritic sulfur from coal after bacterial treatment for 70 days Coal particle size: ○ 1~2 mm, ● 2~4mm.

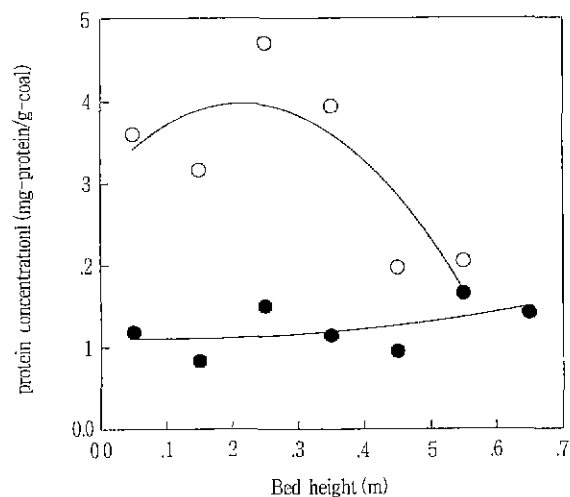


Figure 5 Protein concentration with height of packed bed Coal particle size: ○ 1~2 mm, ● 2~4mm.

를 Figure 5에 제시하였다. 1~2 mm 입자의 석탄층에서 세포 농도는 0.20~0.47 mg-protein/g-coal 이었고, 2~4 mm 입자의 석탄층에서는 0.09~0.17 mg-protein/g-coal 이었다. 액체배지의 순환이 비교적 원활한 2.0 mm 이상의 입자층은 석탄층의 높이에 관계없이 균일한 농도의 세포를 함유하고 있으나, 상대적으로 배수가 나쁜 1.0 mm의 충전탑 반응기에서는 표층으로부터 0.35m 이하의 하부층으로 갈수록 세포 농도가 감소하였다. 이러한 현상은 하부층에서 석탄의 탈황율이 낮은 Figure 4의 결과와 잘 일치한다.

야적장에서 석탄의 미생물 탈황을 모사하기 위해 고정층에서 석탄탈황을 연구한 본 연구결과와 문헌에 발표된 결과를 Table 3에 정리하였다. Table 3로부터 알 수 있듯이 탈황속도와 탈황율은

Table 3 Pyritic sulfur removal from coal in packed beds.

Reference	Beyer (14)	Tillet & Myerson (15)	McCready & Zentill (16)	Pooley & Atkins (22)	This work	
Strain	TF (BF 219)	TF (ATCC 13661)			TF (ATCC 19859)	
Coal	BC	BC	BC	BC	Anthracite coal	
Total sulfur (%)	40	-	424	-	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 (d)	70	117	110	50	70	70
Sulfur removal rate (mgS/kg coal · d)	130	-	240~320	-	349	803
(mgS/kg pyritic S · d)	5,420	-	-	-	5,660	5,950
Pyrite removal (%)	75~83	6	-	24.2	35	42

where, TF is *Thiobacillus ferrooxidans*, and BC is bituminous coal.

석탄입자의 크기에 많은 영향을 받는다. 석탄입자가 상대적으로 큰 경우 탈황율이 낮고(15, 22), 입자의 크기가 비교적 작은 경우에는 상대적으로 높은 탈황속도와 제거율을 얻을 수 있을 수 있다(14, 16). Beyer(14)의 결과의 경우 0.5~2.0mm의 입자크기가 작은 경우 약 75~83%의 높은 제거율을 얻을 수 있었고, 유사한 입자를 사용한 본 연구에서도 35~42%의 상대적으로 높은 탈황율을 얻었다. 본 연구에서 사용된 석탄과 입자의 크기가 비슷한 Beyer(16)의 탈황율과 비교하여 본 연구에서 얻은 탈황율은 약 1/2에 불과하다. 이는 일반적인 고유황 석탄의 황함량 2~4% 인데 반하여 본 연구에서 사용된 석탄의 황함량은 5~15%로 매우 높기 때문으로 사료된다. 석탄의 종류, 입자의 크기, pyrite의 양이 모두 다르기 때문에 탈황률을 직접적인 비교는 어렵지만 pyrite를 기준으로 한 탈황속도는 5,660~5,950 mg S/kg pyritic S · day 수준으로, 탈황속도와 황함량을 고려할 때 황함량이 2~4%인 석탄을 대상으로 탈황처리 할 경우 충전탑식 반응기를 이용하여 높은 탈황율을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

배지 순환없이 탈황균주만을 접종한 석탄에서의 미생물 탈황
입자의 크기가 0.5~1.0 mm와 0.4~4.0 mm의 넓은 입자 분포를 가진 석탄층에서의 생물학적 탈황특성을 조사하였다. 입자 크기가 1.0~4.0 mm 인 경우와는 달리 0.5~1.0 mm의 입자분포를 갖는 석탄층의 경우 약 5L/day의 낮은 배지 순환속도 때문에 실제 탈황공정에 적용하기는 어려웠고, 4.0 mm 이하의 입자 분포를 갖는 석탄층의 경우 전혀 배수가 되지 않기 때문에 탈황공정에 적용이 불가능하였다. 따라서, 야적장에서 미생물 탈황공정을 적용하기 위해서는 석탄입자 크기가 1.0 mm 이상이어야 하고, 비교적 균일한 입자분포를 가져야 함을 의미한다. 이러한 결과는 야적장에서의 석탄의 미생물탈황을 연구한 몇몇 연구진에 의해서도 지적된 바와 유사하다. 충전탑식 반응기를 이용한 석탄의 탈황공정에 적용이 가능한 석탄 입자의 크기는 최소 0.5~1.0 mm 이상이 적합하다고 한다(14, 22).

1.0 mm 이하와 입자분포가 넓은 석탄층에서는 배수문제 때문에 원활한 탈황이 이루어지지 않는 것만, 석탄 야적장에서 생물학적 탈황공정을 도입할 때 일어날 수 있는 현상중의 하나로 초기에 황산화 박테리아를 접종한 후에 액체 배지를 순환하지

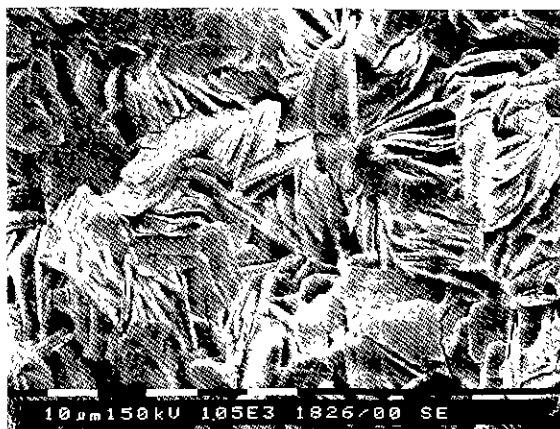
않고 장기간 방치한 경우의 탈황가능성을 조사하였다. *T. ferrooxidans*를 접종한 후 150일 동안 방치한 석탄층의 높이 변화에 따른 석탄의 pyrite 함유량과 미생물에 의한 pyrite의 제거율 및 단백질 농도를 Table 4에 정리하였다. 두 석탄층에서 표층의 석탄들은 약 92% 이상의 pyrite이 산화되었고, 표층으로부터 약 0.25m 하층에서 45% 이상의 pyrite이 제거되었다. 반면에, 표층으로부터 0.45m 이하의 석탄층에서는 2~14%의 낮은 탈황율을 얻을 수 있었다. 표층에서 높은 탈황율을 보이는 것과는 달리 하층에서 낮은 탈황율을 얻은 것은 황산화 세균의 성장에 필요로 하는 산소와 이산화탄소가 공급되지 않아 거의 탈황이 이루어지지 않은 것으로 사료된다. 미생물의 농도는 상층부에서 약 0.8~3.8mg-protein/g-coal이었고, 하층에서는 0.16~0.63 mg-protein/g-coal이었다. 석탄 표층에서의 pH는 1.5~3.0 이하로 매우 낮아 접종한 *T. ferrooxidans*나 호산성 자생균들이 주로 성장하였을 것으로 추정된다.

150일 경과 후에 석탄층 상부에 노란색의 덩어리인 yellow boy가 많이 생성되었다. 이 yellow boy의 표면과 내부의 SEM 사진을 Figure 6에 보였다. Fig 6(a)는 yellow body의 표면이고, (b)는 표피를 벗긴 내부상태이다. Yellow boy내에 많은수의 미생물들이 관찰되었다. 이 yellow body의 성분분석 결과를 Table 5에 제시하였다. Yellow body의 주성분은 pyrite의 산화된 형태인 sulfate와 Fe^{3+} 이었고, 4mg-protein/g-yellow body의 많은 미생물들이 있었고, 석탄 입자를 포함한 불순물은 9.1%이었다. Yellow boy 성분중 S/Fe의 몰비는 2.5로 pyrite의 S/Fe 몰비 2와 유사하고, yellow boy가 형성된 석탄층에서 pyritic sulfur의 대부분이 제거되었다. 따라서, yellow boy는 *T. ferrooxidans* 접종에 의한 pyritic sulfur의 산화물임을 알 수 있었다. 실질적으로, *T. ferrooxidans*가 분리되는 폐광지역등에서 이러한 yellow boy가 관찰되고 있고, 석탄을 야적장에 장기간 보관할 경우 상당한 탈황이 진행되는 것으로 알려져 있다.

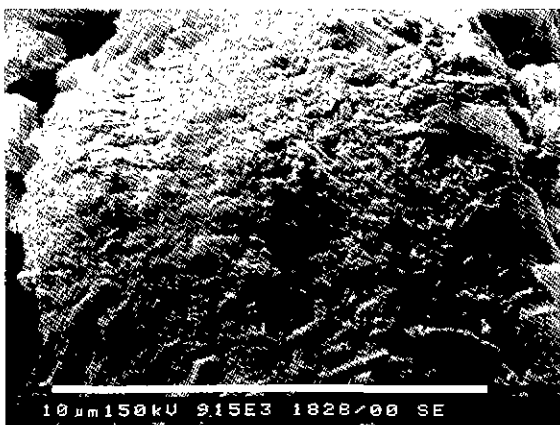
이상의 결과로부터 야적된 석탄에 탈황세균의 접종만으로도 상당량의 탈황이 가능함을 알 수 있었으나, 석탄의 표층 부위에 석탄 탈황이 진행되기 때문에 이 공정을 적용하기 위해서는 많은 부지를 요구하는 문제점이 있다. 따라서, 야적장에서 탈황공정을 적용하기 위해서는 배지순환이 원활하고, 산소와 CO_2 와 같은 영양분들이 충분히 공급할 수 있는 방안이 강구 되어야 한다.

Table 4. Sulfur removal and cell concentration in coal afeter 150 days.(no liquid medium circulation)

Particle size	0.5~1.0 mm			below 4.0 mm		
Initial pyritic iron (mg/g coal)	36.0			69.0		
Bed height (m)	pyritic iron (mg/g-coal)	sulfur removal (%)	protein conc (mg/g-coal)	pyritic iron (mg/g-coal)	sulfur removal (%)	protein conc (mg/g-coal)
0.05	2.7	92.5	3.8	27	96.1	1.9
0.25	18.5	48.6	1.1	37.7	45.4	0.8
0.45	33.9	5.8	0.46	67.4	2.3	0.63
0.65	34.0	5.6	0.16	59.3	14.1	0.74



(a)



(b)

Figure 6. Scanning electron micrograph of yellow boy formed on the surface of coal dumps (a) surface and (b) inside of yellow boy

Table 5 Assay of the yellow boy formed on the surface of coal pitch

Proten (mg/g sample)	Sulfate (g/g sample)	Iron (g/g sample)			Insoluble materials (g/g sample)
		Fe ²⁺	Fe ³⁺	(Fe) _{total}	
4	0.738 (7.69 mmole S)	0.019	0.148	0.167 (3.04 mmole Fe)	0.091

요 약

야적장에서 석탄의 탈황 가능성을 조사하기 위하여 *Thiobacillus ferrooxidans*를 이용한 탈황특성을 연구하였다. 배지의 배수를 고려할 때 야적장에서 미생물 탈황공정을 적용하기 위해서는 석탄입자 크기가 1mm 이상이어야 하고, 균일한 입자분포가 요구됨을 확인하였다. 1~2mm의 입자층과 2~4mm의 입자층에서의 약 70일 동안에 34%와 42%의 pyrite를 제거할 수 있었다. 두 석탄 입자층의 탈황속도는 각각 348mg S/kg coal·day (5,638mg S/kg pyritic-S·day)와 803mg S/kg coal·day (6,805mg S/kg pyritic-S·day)로 현탁배양의 약 15~25%로 낮았다. 석탄층에 액체매지를 순환하지 않고 단지 *T. ferrooxidans*의 점증만으로도 석탄의 표층부에서는 탈황이 가능하였다. 석탄을 야적장 등에 장기간 보관하는 동안에 고유황 석탄으로부터 미생물 탈황공정을 응용하여 부분적인 pyritic sulfur의 제거가 가능한 것을 알 수 있었다.

감 사

본 논문은 97년도 숭실대학교 교내연구비 지원에 의해 이루어졌습니다 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Eliot, R. C (1978). *Coal Desulfurization Prior to Combustion*, Noyes Data Corp., NJ.
2. Meyers, R. A. (1977), *Coal Desulfurization*, Marcel Dekker, Inc., New York.
3. Ryu, H. W., Y. K. Chang, and S. D. Kim (1993), Microbial Coal Desulfurization in an Air-lift Bioreactor by Sulfur-oxidizing Bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Fuel Process Technol* 36, 267-275.
4. Krawiec, S. (1990), Transformations of Dibenzothiophene by Axenic Cultures of *Sulfolobus acidocaldarius* and Other Bacteria: A Critique, *Bioprocessing and Biotreatment of Coal* (D. L. Wise ed.), pp. 569-601, Marcel Dekker, INC. New York.
5. Lacey, D. T. and F. Lawson (1970), Kinetics of the Liquid-phase Oxidation of Acid Ferrous Sulfate by the Bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnol. Bioeng.*

- 12, 29-50.
6. Kilbane, J. J. (1990), Microbial Removal of Organic Sulfur from Coal: Current Status and Research Needs, *Bioprocessing and Biotreatment of Coal* (D. L. Wise ed.), p. 487-506, Marcel Dekker, INC. New York.
 7. Chen, C. C. Y. and D. R. Skidmore (1990), Microbial Coal Desulfurization with Thermophilic Microorganisms, *Bioprocessing and Biotreatment of Coal* (D. L. Wise ed.), p.653-683, Marcel Dekker, INC. New York
 8. Dahlberg, M. D., R. L. Rohrer, D. J. Fauth, R. Sprecher, and G. J. Olson (1993), Bodesulfurization of Dibenzothio-*phene Sulfone* by *Arthrobacter sp.* and Studied with Oxidized Illinois No. 6 coal *Fuel* 72, 1645-1649.
 9. Graindorge, P., S. Charbonnier, J. P. Magnin, C. Mauvy, and A. Cheruy (1994), A Software Sensor of Biological Activity Based on a Redox Probe for the Control of *Thiobacillus ferrooxidans* Cultures. *J. Biotechnol.* 35, 87-96
 10. Kargi, F. and J. M. Robinson (1982), Removal of Sulfur Compounds from Coal by the Thermophilic Microorganism *Sulfolobus acidocaldarius*. *Appl. Environ. Microbiol.* 44, 878-883.
 11. 류형욱, 장용근, 김상돈(1993), *Thiobacillus ferrooxidans*에 의한 석탄의 미생물 탈황공정", *화학공학*, 31, 325-334 (1993)
 12. Uhl, W., H.-J. Hone, M. Beyer, and J. Klein (1989), Continuous Microbial Desulfurization of Coal-applications of a Multistage Slurry Reactor and Analysis of the Interactions of Microbial and Chemical Kinetics. *Biotechnol. Bioeng.* 34, 1341-1356.
 13. Bos, P., T.F. Huber, C. H. Kos, C. Ras, and J. G. Kuener (1986), A Dutch Feasibility Study on Microbial Coal Desulphurization, *Fundamental and Applied Biohydrometallurgy* (R. W. Lawrence, R. M. R. Branion, and H. G. Ebner, eds.), p 129-150, Elsevier, Amsterdam.
 14. Beyer, M. (1987), Microbial Removal of Pyrite from Coal using a Percolation Bioreactor. *Biotechnol. Bioeng* 9, 19-24.
 15. Tillet, D. M. and A.S. Myerson. (1987), The Removal of Pyritic Sulfur from Coal Employing *Thiobacillus ferrooxidans* in a Packed Column Reactor. *Biotech. Bioeng.* 29, 146-150.
 16. McCready, R.G.L. and M. Zentilli, (1985), *CIM Bulletin.* 78, 67-68
 17. Silverman, M. P and D. G. Lundgren (1959), Studies on the Chemoautotrophic Iron Bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. *J. Bacteriol.* 77, 642-647.
 18. Mur, M. K. and T. N. Andersen (1977). *Metallurgical Transactions B*, 8B: 517-518.
 19. Karr, C (1978), Analytical method for coal and coal product (I). Academic Press Inc. New York.
 20. American Society of Testing Materials (1974), Annual book of ASTM standards, part 26, methods D2492-74 and D3177-73 American Society of Testing Materials, Philadelphia.
 21. Gokcay, C. F. and R. Yurteri (1990), Bacterial Desulfurization of Lignites, *Bioprocessing and Biotreatment of Coal* (D. L. Wise ed.), p.607-629, Marcel Dekker, INC. New York.
 22. Pooley, F. D and A. S. Atkins (1983), Desulfurization of Coal using Bacteria by both Dump and Process Plant Techniques, *Recent Progress in Biohydrometallurgy* (G. Rossi, and A. E. Torma, eds.) p511-526, Cagliari: Associazione Mineraria Sarda.