

## *Acidithiobacillus ferrooxidans*에 의한 생물학적 석탄탈황에 미치는 조업인자의 영향

류희욱\*

송실대학교 환경·화학공학과

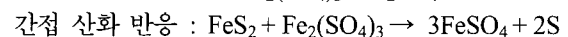
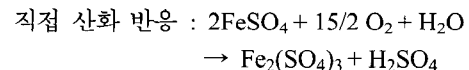
**Effect of Operating Parameters on Microbial Desulfurization of Coal by *Acidithiobacillus ferrooxidans*.** Ryu, Hee Wook\*. Department of Chemical and Environmental Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea – In microbial coal desulfurization process (MCDP) by using *Acidithiobacillus ferrooxidans*, the effect of process variables on pyritic sulfur removal efficiency has been investigated. The inhibitory effect of toxic materials contained in coal matrix on the activity of desulfurizing bacteria have been evaluated in coal extracts, and the results showed that the method was useful to evaluate the applicability of a coal which is to be desulfurization to MCDP. The removal efficiency increased with decreasing particle size and decreases with increasing pulp density, but has no significant influence of particle size and pulp densities at high pulp densities over 20 wt%. The mass transfers of gaseous nutrients such as oxygen and carbon dioxide into coal slurry with various pulp densities and coal particle size has been studied in an airlift bioreactor. Mass transfer coefficient was independent of pulp density in coal slurry with fine particle below 175  $\mu\text{m}$ , but significantly decreased with increasing pulp density over 225  $\mu\text{m}$ . The coal particles over 575  $\mu\text{m}$  were significantly settled to the bottom of bioreactor resulting in poor mixing. Considering mass transfer, pulp density and coal mixing, an optimal size of coal particle for the microbial coal desulfurization process seems to be about 500  $\mu\text{m}$ .

**Key words:** Microbial desulfurization, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, pyritic sulfur, pulp density, coal

석탄의 연소과정에서 발생하는 아황산 가스의 발생을 줄이기 위해 많은 탈황기술의 개발연구가 활발히 진행되고 있다. 석탄 탈황기술은 크게 연소 전 탈황방법과 연소 후 탈황방법들이 있고 일반적으로 비용이 적은 연소 후 탈황기술인 배연탈황이 사용되고 있지만 현재는 오염원의 발생을 미리 제거하여 오염물질의 발생을 억제하는 보다 환경 친화적인 기술의 개발에 관심이 집중되고 있다. 기존의 석탄 탈황기술로는 화학적인 방법과 물리적인 방법이 있다. 화학적인 방법은 고온과 고압의 조건에서 수행되기 때문에 많은 에너지가 소요되며, 많은 양의 화학약품들이 필요하다. 또한 부유(floatation)나 자기적 분리(magnetic separation)와 같은 물리적인 방법은 화학적인 방법에 비하여 경제적으로 유리하지만 석탄 내에 미세하게 분산되어 있는 황입자를 제거할 때 석탄 입자가 함께 제거되기 때문에 에너지 손실이 일어나고 유기황 성분의 제거가 어려운 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위한 새로운 방법으로 석탄이나 석유와 같은 화석연료로부터 황 성분을 제거하여 청정에너지를 생산하기 위해 미생물을 이용하는 생물학적 탈황기술들이 연구·개발되고 있다[1-10]. 특히 황 산화 박테리아의 이용에 관한 연구

가 활발히 진행되고 있다. 미생물 탈황공정은 화학적·물리적 방법에 비하여 상온·상압 하에서 조업하므로 장치가 간단하고, 운전비가 적게 들며, 고가의 화학약품이 필요하지 않는 저렴한 방법이기 때문에 더욱 주목을 받고 있다. 이 방법은 석탄에 미세하게 분포되어 있는 황도 제거가 가능하며, 탈황공정에서 에너지의 손실이 없는 장점이 있다[1-10, 12-19].

미생물을 이용한 석탄의 탈황기술은 황을 산화하여 얻어진 에너지로 신진대사를 하는 황산화 세균을 이용하는 기술이다. 무기황의 탈황 반응은 다음과 같다.



*Acidithiobacillus ferrooxidans*를 이용하여 10-30일 내에 약 80-95%의 황을 석탄으로부터 제거할 수 있는 것으로 알려져 있다[12-19].

본 연구에서는 석탄의 생물학적 탈황공정과 관련된 여러 조업인자들의 영향을 규명하고자 하였다. 탈황효율과 직접 관련이 있는 석탄의 종류, 석탄 슬러리 농도, 석탄 입자크기 등의 영향을 조사 하였고, 석탄에 함유된 저해물질이 탈황

\*Corresponding author

Tel: 82-2-820-0611, Fax: 82-2-821-4192

E-mail: hwryu@ssu.ac.kr

세균의 활성에 미치는 영향을 평가하였다. 또한, 석탄 탈황에 적용 가능한 airlift bioreactor에서 석탄 입자와 슬러리농도 변화에 따른 물질전달 특성을 규명하였다. 이러한 연구를 통해 석탄탈황에 미치는 여러 조업변수들의 영향을 평가하여 최적 조업조건을 확립하고자 하였다.

## 실험 방법 및 재료

### 균주 및 배지 조성

본 연구에서 사용된 탈황균주는 *Acidithiobacillus ferrooxidans*이며 배양에 사용된 배지는 9 K medium을 사용하였다. 9 K 배지는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  3 g/L, KCl 0.1g/L,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0.5 g/L,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5 g/L,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0.01 g/L,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  45 g/L로 구성되어 있으며, 배지의 pH는 2.0 이다. 30°C의 shaking incubator에서 약 2~3일간 진탕 배양한 후 배양액을 여과하여 철 침전물인 jarosite를 제거하고 여과액을 8000 rpm에서 20분간 원심 분리하여 회수된 균을 무기염 배지에 현탁하여 사용하였다. 회수된 *A. ferrooxidans*는 석탄에 함유된 무기황 성분인 pyrite( $\text{FeS}_2$ )에 적응시킨 후 석탄탈황 종균으로 사용하였다.  $\text{FeS}_2$ 가 다량 함유되어 있는 한양탄 또는 호주탄 20 g을 무기염배지 100 mL에 넣고, 농축균을 10 mL 첨가하여 약 10일간 배양하여 pyrite( $\text{FeS}_2$ )에 적응시켰다. 배양액을 3000 rpm에서 약 5분간 원심하여 석탄과 균체를 분리한 후 종균으로 사용하였다.

### 석탄의 준비 및 성분 분석

본 연구에서 사용한 석탄은 무연탄으로는 한양탄을 사용하였고 역청탄으로는 호주탄 A, 호주탄 B, Alaska, China, Indonesia, USA산 석탄을 사용하였으며 성분을 Table 1에 제시 하였다. 호주탄 B와 China산 석탄을 제외한 다른 석탄은 미분탄의 상태이며 호주탄 B와 중국산 석탄은 분쇄기(LG 다용도 분쇄기 GFM-S401, Korea)를 이용하여 grinding하고 1.4 mm의 체로 sieving하여 큰 입자를 제거한 후 사용하였다.

### 석탄등급에 따른 탈황효과

등급이 다른 무연탄과 역청탄의 탈황효율을 조사하였다. 무연탄으로는 한양탄을 사용하고 역청탄은 호주탄 B를 사용하였다. 250 mL 삼각플라스크에 무연탄과 역청탄의 10(wt)% 석탄 슬러리 100 mL를 만들고 황산으로 pH를 2이하로 조절하였다. 석탄 슬러리에 2주간 적응된 *A. ferrooxidans*를 20%(v/v)씩 접종하였다. 시간에 따른 pH, ORP, 철농도를 분석하여 탈황효율을 조사하였다.

### 황 함량에 따른 탈황효과

황함량에 따른 탈황효과를 조사할 때에는 역청탄의 종류인 호주탄 B와 China산, USA산 석탄을 사용하였다. 250 mL의 삼각플라스크에 20 wt%의 석탄 슬러리 100 mL를 만

들고 단위무게의 석탄 당 0, 0.5, 1, 1.5, 2 wt%에 해당하는 pyrite mineral을 각각 첨가하여 황산으로 pH를 2이하로 조절한 후 석탄에 적응된 *A. ferrooxidans*를 20%(v/v) 접종하고 30°C에서 진탕배양 하였다. 실험에 사용된 pyrite는 입자크기를 100  $\mu\text{m}$ 정도로 분쇄하여 이용하였다.

### 석탄의 입자크기 및 슬러리 농도에 따른 탈황효율조사

입자크기가 175  $\mu\text{m}$  이하인 호주탄 A와 평균 입자크기가 350  $\mu\text{m}$ 정도인 호주탄 B를 사용하였다. 호주탄 A를 이용한 실험에서는 250 mL의 삼각플라스크에 각각 5, 10, 15, 20, 30 wt%의 석탄 슬러리 100 mL를 만들고 황산을 이용하여 pH를 2이하로 조절한 후, 석탄에 적응시킨 *A. ferrooxidans*를 20%(v/v)접종하여 30°C에서 진탕배양하였다. 호주탄 B의 경우는 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 wt%의 석탄 슬러리 100 mL를 만들어 pH를 2이하로 조절하고 동일한 석탄 적응 균주를 20%(v/v) 접종하여 30°C에서 진탕배양 하였다.

석탄 입자별 탈황효율은 입자크기를 3가지 영역으로 나누어 조사하였다. 호주탄 B를 분쇄하여 150, 300, 850, 1180  $\mu\text{m}$ 의 체를 이용하여 150~300  $\mu\text{m}$ (평균입자크기, 225  $\mu\text{m}$ ), 300~850  $\mu\text{m}$ (평균입자크기, 575  $\mu\text{m}$ ), 850~1180  $\mu\text{m}$ (평균입자크기, 1015  $\mu\text{m}$ )로 석탄입자를 분리한 후 각각에 대한 생물용출 실험을 수행하였다. 세 가지 입자크기 모두 공통적으로 10, 20, 30, 40, 50, 60 wt%의 농도별 탈황실험을 수행하였다. 농도별 탈황실험은 working volume을 100 mL로 하였으며 황산으로 pH를 2이하로 조절하고 30°C에서 진탕 배양 하였다. 단, 입자크기에 따른 탈황효율 조사시 여러 가지 크기의 입자가 섞이는 것을 방지하기 위하여 *A. ferrooxidans*를 석탄에 적응시킬 때, 입자 크기별 접종원을 배양하고, 접종시에도 각각의 size별로 적응된 균주를 접종원으로 하여 20%(v/v)씩 접종하였다. 시간에 따른 pH, ORP, 철농도를 분석하여 탈황여부를 조사하였다.

### 산소 전달계수의 측정

입자크기가 175  $\mu\text{m}$  이하인 호주탄 A를 사용하였고, 호주탄 B는 분쇄하여 입자크기를 150~300  $\mu\text{m}$ (평균입자크기, 225 $\mu\text{m}$ ), 300~850 $\mu\text{m}$ (평균입자크기, 575  $\mu\text{m}$ ), 850~1180  $\mu\text{m}$ (평균입자크기, 1015  $\mu\text{m}$ )의 3가지 영역으로 분리한 후 사용하였다. Airlift 반응기는 아크릴로 제조되었으며 하단의 cone-chamber는 stainless steel로 제작되었다. 반응기의 높이는 1.00 m, 직경이 0.12 m이며, draft tube는 높이 0.62 m, 직경이 0.056 m이다. 하단부는 높이가 0.12 m, 각도가 26.5°인 cone-chamber를 설치하였다. 공기는 draft하단, cone-chamber의 중앙으로부터 주입되도록 설계하였다. draft는 air가 주입되는 부위로부터 약 5cm위에 설치하였다.

175  $\mu\text{m}$  이하의 입자크기의 경우에는 5, 10, 15, 20, 30 wt%, 평균입자크기가 225  $\mu\text{m}$ 인 석탄은 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 wt%, 평균입자크기가 575  $\mu\text{m}$ 인 석탄은 10, 20, 30,

40 wt%, 평균입자크기가 1015  $\mu\text{m}$ 인 석탄은 5, 10, 15 wt%의 농도에서 각각 산소전달계수를 측정하였다. 석탄 슬러리 10 L를 반응기에 주입한 후, 황산으로 pH를 3으로 조절한다. 수 분간 공기를 주입하여 원활한 혼합이 이루어지면, 질소 가스를 주입하며 용존 산소농도의 변화를 관찰하여 용존산소량이 약 1 ppm정도로 감소하면 공기를 각각 다음의 다섯 단계, 즉 0.007, 0.014, 0.021, 0.028, 0.035 m/s로 주입하며 시간별로 용존 산소농도의 변화를 측정한다. 각각의 석탄 입자크기에 대하여 석탄 슬러리농도와 유입된 공기의 유속에 따른 용존산소농도를 측정된 후 다음 식에 의해 산소전달 계수인  $k_{La}$ 를 계산하였다.

$$k_{La} = \frac{\ln(C_L^* - C_L)}{t}$$

t : 시간(sec)

$C_L^*$  : 용존산소 포화농도( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$C_L$  : 시간 t에서의 포화농도( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

### 분석방법

석탄중의 황철광( $\text{FeS}_2$ )은 탈황처리하는 동안에 박테리아에 의해 산화되어 산화철( $\text{Fe}^{3+}$ )로 수용액 상태로 용출되므로 배양액중에 존재하는 철 이온의 농도를 측정하여 황 제거율(pyrite 제거율) 계산에 사용 하였다. 측정된 철 농도의 2.148 배가 제거된 황철광의 양이다. 분석에 앞서 추출용액에 포함된 석탄 입자 및 기타 침전물을 제거하기 위하여 추출액을 1,200 rpm에서 10분간 원심 분리한 후에 상등액을 취하여 분석하였다. 상등액에서의 총철(Fe)농도와  $\text{Fe}^{2+}$  농도는 UV/VIS spectrophotometer(Spectronic 21 UVD)를 사용하여 Muir에 의해 제안된 흡광도법으로 분석하였다[9]. 상등액 0.1 ml에 o-Phen reagent 0.4 ml를 섞고, 증류수로 2.5 ml까지 채운 후 510 nm 파장에서 흡광도를 분석하였다. 수용액 내의 철의 총량을 분석하기 위해서 환원력이 강한 환원제를 사용하여  $\text{Fe}^{3+}$ 을  $\text{Fe}^{2+}$ 로 환원한 후에 Muir의 방법으로 철의 총량을 분석하였다.  $\text{Fe}^{3+}$ 를  $\text{Fe}^{2+}$ 로 환원시키는 환원제로 10% hydroxylamine hydrochloride 수용액을 사용하였다.  $\text{Fe}^{3+}$ 이온의 양은 철의 총량과  $\text{Fe}^{2+}$  이온의 양간의 차이로부터 계산하였다.

석탄시료의 총 황함량은 ASTM의 Eschka method를 사용

Table 1. Sulfur content in coal prior to desulfurization.

Coal	Total sulfur content (wt%)	Pyritic sulfur content (wt%)
Hanyang	5.40	3.12
Alaska	0.17	0.12
China	0.60	0.43
Indonesia	0.52	0.37
USA	0.29	0.15
Australia A	0.90	0.52
Australia B	0.90	0.80

하여 분석하였다[10]. 석탄 중에 함유된 황산염 농도는 흡광도를 사용하여 분석하였다. 10%  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  용액 2 ml에 추출액 2 ml을 혼합한 후 흡광도를 UV/VIS spectrophotometer (Spectronic 21 UVD)를 사용하여 450 nm에서 측정하였다 [17].

## 결과 및 토의

### 석탄 등급에 따른 탈황 효율 조사

석탄의 등급은 석탄의 탄화 정도에 따라 분류되며 석탄 내의 fixed carbon이 90%이상인 경우를 무연탄, 50~90%인 경우를 역청탄, 50%이하인 경우를 갈탄으로 분류한다. 본 연구에서는 미생물의 탈황 특성을 석탄의 등급에 따라 조사 하였다. 무연탄으로는 한양탄을 사용하였고 역청탄으로는 호주탄을 사용하였다. 무연탄의 경우가 역청탄보다 용출되는 철의 농도가 더 높았으며(Fig. 1), 제거율 역시 무연탄의 경우가 더 높게 나타났다. 한양탄은 총 황함량이 5.4 wt%이며 pyritic sulfur는 3.12 wt%로 비교적 높은 반면, 역청탄인 호주탄은 총 황함량이 0.9 wt%이고 pyritic sulfur는 0.8 wt%이므로 용출되어 나오는 철의 농도가 무연탄보다 낮았던 것으로 생각된다. 이는 역청탄 내의 황함량이 낮기 때문에 그만큼 미생물이 먹이로 이용할 수 있는 기질이 부족한 상태이기 때문으로 추정된다.

석탄 종류별 추출물이 탈황균주의 활성에 미치는 영향 규명 생물학적 석탄탈황 효율은 석탄내에 탈황균주의 활성을

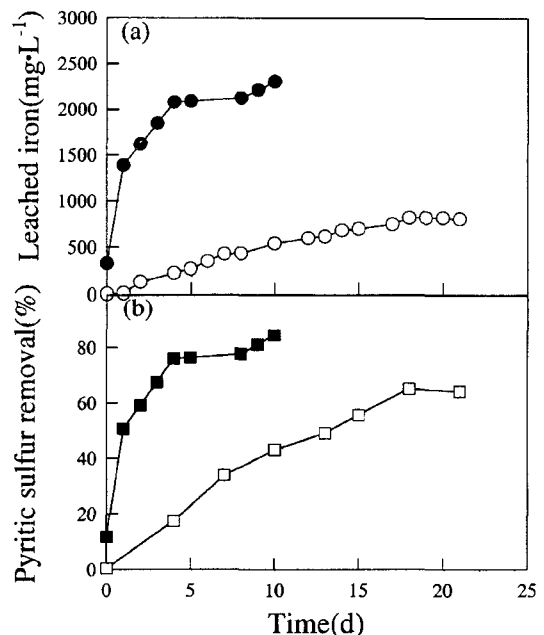


Fig. 1. Effect of coal grade on biodesulfurization. (a) leached iron concentration and (b) removal efficiency of pyritic sulfur. ●, anthracite coal; ○, bituminous coal.

저해하는 물질(저해제)의 존재유무에 따라 많은 영향을 받는다. 저해물질을 많이 함유하고 있는 석탄의 경우 전처리 과정 없이는 생물학적 탈황이 불가능하다. 탈황대상 석탄에 존재하는 저해물질의 영향은 석탄추출액을 이용한 탈황균주의 철산화능을 조사하여 평가할 수 있다. 본 연구에서 사용된 석탄 중 5종을 대상으로 석탄추출액의 탈황균주 활성저해 작용을 추출액과 9 K 배지를 일정비율로 혼합한 조건에서

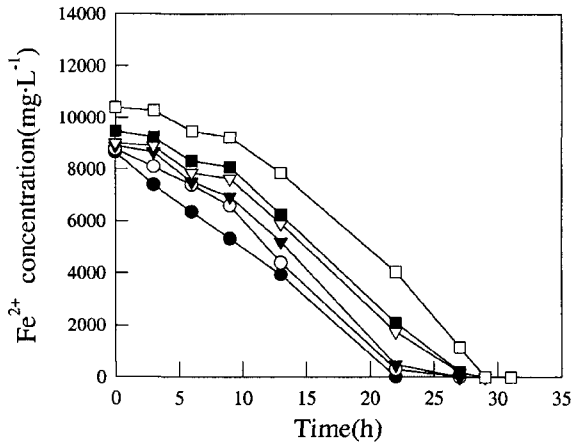


Fig. 2. Iron oxidation activity of *T. ferrooxidans* in the coal extract solution (Australia A coal). Extract content (v/v %): ●, 0%; ○, 20%; ▼, 40%; ▽, 60%; ■, 80%; □, 100%.

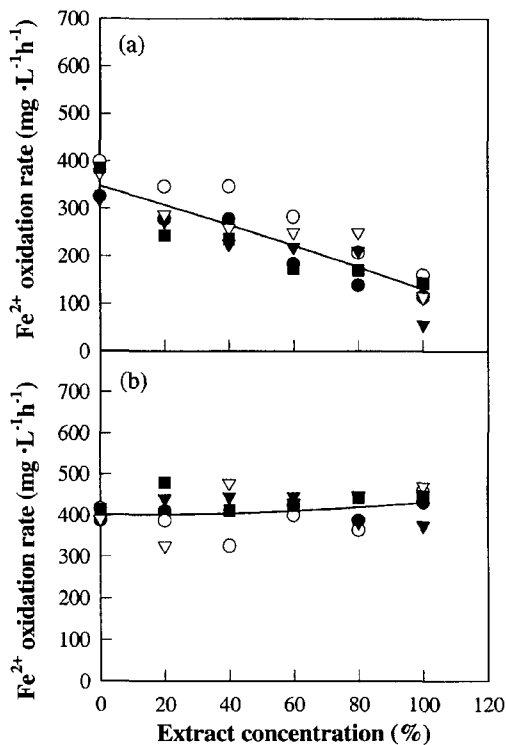


Fig. 3. Effect of different kinds of coal extract on the iron oxidation rate by *T. ferrooxidans*. (a) average rate and (b) initial rate. ●, Alaska coal; ○, China coal; ▼, Indonesia coal; ▽, USA coal; ■, Australia A coal.

평가하였다.

대표적인 예로, 호주탄-A의 경우 석탄 추출액이 전혀 함유되지 않은 9 K 배지의 경우에는 초기 접종시부터 균이 활발히 성장하여 지연기 없이 약 22시간 만에 철을 완전히 산화하였다(Fig. 2). 그러나 배지내의 석탄 추출액 비율이 20%에서 100%로 증가함에 따라 약 2~10시간 정도의 지연기(lag phase)를 보였고 lag time은 추출액 함유율이 높아짐에 따라 증가하는 경향을 보였다. 평균 철산화속도는 추출액의 농도가 0%인 9 K 배지에서  $384 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  이었고, 추출액의 비율이 증가함에 따라 점차적으로 감소하여 100%의 추출액 농도에서는  $142 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 까지 현저하게 감소하였다(Fig. 3a). 반면에 지연기를 배제하고 계산한 초기 철산화는 추출액 비율증가와 거의 무관하게 평균  $436 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  정도로 일정하였다(Fig. 3b). 마찬가지로 역청탄인 Alaska, China, Indonesia, USA 등 산지가 다른 4종류의 석탄을 사용하여 실험한 경우에도 위와 유사한 경향이 관찰되었다(Fig. 3).

석탄 추출액 중 석탄탈황균주인 독립영양세균 *A. ferrooxidans*에 독성물질로 작용할 수 중금속의 농도와 TOC (Total Organic Carbon)를 조사하였다(Table 2). 5종류의 대한 석탄추출액의 중금속함량은 중금속 내성이 강한 *A. ferrooxidans*에 영향을 미치기에는 상대적으로 낮다. *A. ferrooxidans*는 절대 독립영양세균이므로 다른 유기물질의 농도가 높을 때는 그 활성이 저해받게 된다[7]. 그러나 석탄 추출액 내의 TOC 함량도 낮아 *A. ferrooxidans*의 철산화 활성에 미치는 영향은 크지 않은 수준임을 알 수 있었다. 비록, 석탄 추출액의 비율이 증가할수록 지연기가 다소 증가하지만 적응과정을 거치면 지연기를 단축시킬 수 있다. 결과적으로 석탄 추출액에서의 *A. ferrooxidans*의 철산화 활성 평가를 통해 본 연구에서 사용된 5종류의 석탄 모두 생물학적 탈황이 적용가능하다는 것을 의미한다.

#### 석탄의 황함량에 따른 탈황효과

황 함량이 탈황효율에 미치는 영향을 조사하였다. 현재 국내에 수입되고 있는 석탄은 황 함량이 1 wt% 이하로 규제되고 있으므로 고유황 역청탄을 구하는 것이 불가능하였으므로 석탄농도를 20 wt%로 하고 pyrite mineral을 석탄 무

Table 2. Concentration of heavy metals and TOC in coal extracts.

Coal	TOC ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Heavy metal concentration ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )					
		Fe	Cr	Ni	Cu	Zn	Al
Alaska	119.4	29.4	0.03	0.10	0.04	0.23	83.39
China	19.8	1418.5	0.10	0.83	1.02	2.76	27.49
Indonesia	82.1	26.1	0.01	0.10	0.10	1.16	45.02
USA	48.1	218.7	0.30	0.18	0.07	1.23	59.18
Australia	134.2	1974.0	0.30	0.16	1.47	1.47	68.42

개의 0, 0.5, 1, 1.5, 2%로 첨가하여 인위적으로 석탄 내 황 함량을 높여서 탈황을 진행하여 보았다. 역청탄의 일종인 호주탄과 USA산 석탄을 이용하여 실험한 결과 공통적으로 석탄 내의 황 함량이 증가할수록 탈황효율(pyritic iron의 용출) 증가함을 알 수 있었다(Fig. 4).

**석탄 입자크기 및 슬러리 농도에 따른 탈황효율 조사**

탈황효율은 석탄 슬러리의 고형물 농도에 큰 영향을 받게 된다. 기존의 연구결과에 의하면 일반적으로 30(wt)% 이상의 고농도 석탄 슬러리에서는 석탄 입자의 뭉침현상 등으로 인해 반응속도와 박테리아의 농도가 감소하기 때문에 처리 용량에 제한을 받게 된다. 농도에 따른 석탄 탈황효율을 조사하기 위하여 입자크기가 175 μm 이하인 미세한 분탄인 호주탄 A를 사용하여 고형물 농도의 증가에 따른 탈황효율을 조사하였다(Fig. 5). 고형물 농도를 5, 10, 15, 20, 30 wt%로 증가시키기에 따라 용출되는 철의 농도가 증가하였으며 30 wt%의 경우에는 9일까지는 용출되는 철의 농도가 증가하였으나 9일이 지난 후에는 3가철의 침전이 발생하여 철의 농도가 감소하는 경향을 보였다. Fig. 5의 용출된 철농도를 기준으로 계산한 단위 부피당 철의 용출속도가 5~20 wt%까지는 73 mg · L<sup>-1</sup> · d<sup>-1</sup>에서 170 mg · L<sup>-1</sup> · d<sup>-1</sup>으로 증가하다가 30 wt%에서 144 mg · L<sup>-1</sup> · d<sup>-1</sup>로 감소한다. 5~15 wt%의 슬러리 농도에서 탈황율은 70~80%이었고, 20~30 wt%까지

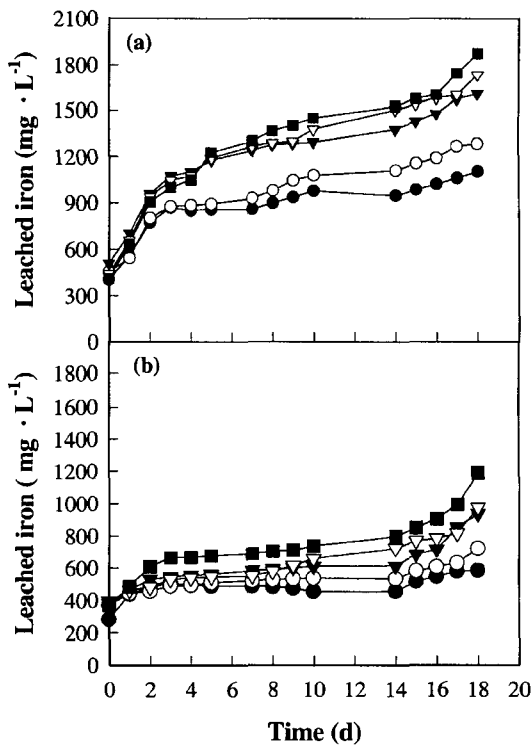


Fig. 4. Effect of sulfur content on desulfurization. (a) Australia coal and (b) USA coal. Pyrite content: ●, 0%; ○, 0.5%; ▼, 1%; ▽, 1.5%; ■, 2%.

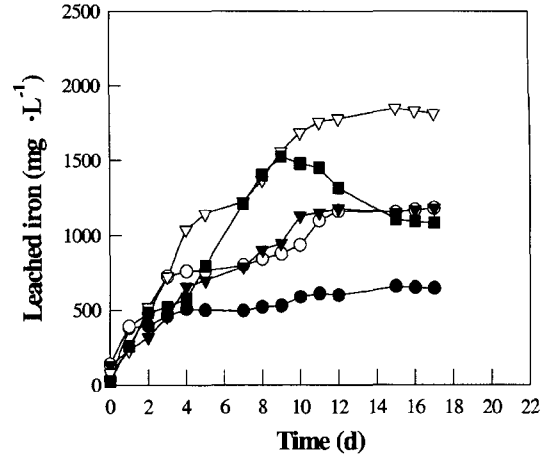


Fig. 5. Effect of pulp density on desulfurization (Australia A coal: coal particle size <175 μm). Pulp density (wt%): ●, 5%; ○, 10%; ▼, 15%; ▽, 20%; ■, 30%.

슬러리 농도가 증가하면 탈황율이 60%로 감소하였다(Fig. 6). 입자크기가 175 μm 이하인 미세한 분탄인 호주탄 A의 경우 석탄 입자가 너무 미세하여 물, 공기와의 원활한 혼합이 이루어지지 못했고 농도증가에 따라 석탄 슬러리의 점성이 크게 증가하는 것이 관찰되었다. 따라서 입자크기가 175 μm 이하인 경우 고형물 농도가 30 wt%를 초과하게 되면 물질전달이 제한을 받게 되어 탈황효율 감소의 주원인 작용하는 것으로 사료된다.

석탄의 입자 크기가 175 μm 이하일 경우에는 고형물 농도를 30 wt% 이상으로 증가시키지 못하므로 석탄의 입경이 150~300 μm(평균입자크기: 225 μm), 300~850 μm(평균입자크기: 575 μm), 850~1180 μm(평균입자크기: 1015 μm)의 3 영역으로 나누어서 탈황특성을 조사하였다. 석탄 슬러리 농도는 10~60(wt%)의 범위까지 변화시켰다(Fig. 7).

입자 분포와 관계없이 세 입자영역(평균입자크기: 225 μm,

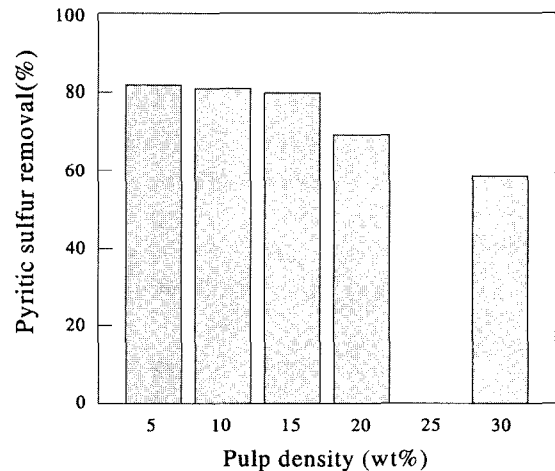


Fig. 6. Effect of slurry density on pyritic sulfur removal efficiency (coal particle size <175 μm).

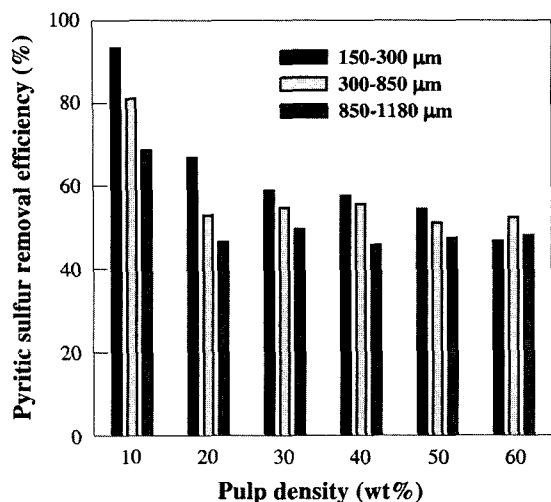


Fig. 7. Effect of particle size and pulp density on pyritic sulfur removal efficiency.

575  $\mu\text{m}$ , 1015  $\mu\text{m}$ ) 모두 슬러리 농도 10%에서 가장 높은 제거율을 얻었다. 평균입자크기가 225  $\mu\text{m}$ 인 경우 10% 슬러리 농도에서 95% 이상의 높은 제거율을 얻었고, 슬러리 농도가 증가함에 따라 탈황효율이 감소하였다. 특히 슬러리 농도가 10%에서 30%로 증가함에 따라 탈황 효율이 급격하게 감소하였고, 슬러리 농도가 30% 이상에서는 탈황 효율은 슬러리 농도 증가에 거의 영향을 받지 않았고 50% 전후의 탈황효율을 얻을 수 있었다. 입자크기가 575  $\mu\text{m}$ 와 1015  $\mu\text{m}$ 인 경우 탈황효율은 입자크기가 225  $\mu\text{m}$ 인 경우와 마찬가지로 슬러리 농도가 10%일 때 가장 우수하였으며, 각각 82%와 68%를 얻었다. 슬러리 농도가 20% 이상 증가함에 따라 탈황 효율은 슬러리 농도에 거의 영향을 받지 않고 50% 전후로 일정하게 유지되었다. 전체적으로 석탄 입자크기가 작을수록 탈황효율이 우수하였으나, 슬러리 농도가 30% 이상으로 증가하면 탈황효율은 입자크기의 영향과 슬러리 농도의 영향이 매우 미미하다는 것을 알 수 있었다. 반면에, 입자크기가 225  $\mu\text{m}$ 인 석탄의 경우 60 wt%의 고농도 슬러리 농도에서도 탈황이 가능하다는 것을 알 수 있다.

세 입자크기 영역에 대해 석탄 슬러리 농도 변화에 따른 pyritic iron 용출속도를 Fig. 8에 도시하였다. 슬러리 용액 단위 부피당 pyritic iron 용출속도는 슬러리 농도가 증가할수록 증가하였다. 슬러리 농도가 10%에서 60%로 증가함에 따라 pyritic iron 용출속도는 25~50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 에서 150~185  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 로 증가하였다. Pyritic iron 용출속도는 전체적으로 입자크기가 작을수록 높았다. 반면에 단위 질량의 석탄 당 탈황속도는 슬러리 농도가 10%에서 20%로 증가함에 따라 감소하였으며, 그 이상의 슬러리 농도에서는 큰 변화없이 유사한 값이 유지되었다.

결과적으로 입자크기가 작을수록 탈황균주와 pyritic sulfur가 접촉할 수 있는 표면적이 높기 때문에 상대적으로 높은

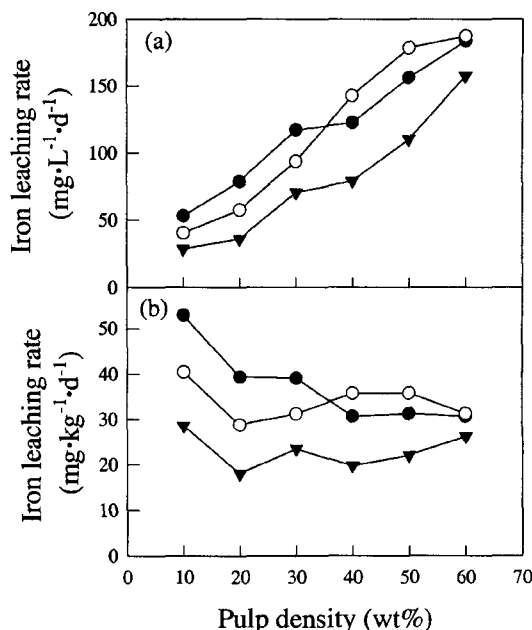


Fig. 8. Comparison of leaching rate on different coal particle size. (a) Leaching rate in  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  and (b) Leaching rate in  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ . Particle size: ●, 150-300  $\mu\text{m}$ ; ○, 300-850  $\mu\text{m}$ ; ▼, 850-1180  $\mu\text{m}$ .

탈황율을 얻을 수 있다. 그러나, 175  $\mu\text{m}$  이하인 미세한 슬러리 입자의 경우 생물학적 탈황을 수행할 수 슬러리 농도는 30% 미만으로 제한을 받고, 입자크기가 175  $\mu\text{m}$  이상에서는 175  $\mu\text{m}$  이하의 석탄슬러리 보다는 탈황효율이 다소 감소하지만 고농도에서 조업이 가능한 이점이 있다.

#### 석탄 농도 및 입자크기에 따른 산소전달 효율

석탄 탈황시 석탄 슬러리의 농도가 높아지면 탈황효율은 감소하는 결과를 얻었다. 그 이유는 미생물의 성장에 필요한 산소, 이산화탄소, 기타 영양물질들이 고농도 환경하에서는 미생물에게 잘 전달되지 못하는 물질전달 제한 때문이다. 석탄 슬러리 농도의 증가에 따른 탈황효율의 감소와 물질전달제한의 관계를 규명하기 위하여 대표적으로 석탄 슬러리 농도와 입자크기의 변화에 따른 산소 전달계수 값을 석탄 입자크기가 175  $\mu\text{m}$  이하, 150~300(평균: 225)  $\mu\text{m}$ , 300~850(평균: 575)  $\mu\text{m}$ , 850~1180(평균: 1015)  $\mu\text{m}$ 의 4가지 영역으로 나누어 산소 전달계수를 조사하였다(Fig. 9). 평균입자크기가 175  $\mu\text{m}$  이하로 매우 미세할 경우에는 산소 전달계수 값이 고형물 농도가 증가에 크게 영향을 받지 않았다. 반면에, 150~300(평균: 225)  $\mu\text{m}$  이상에서는 산소 전달계수가 석탄 슬러리 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 공기유속이 증가함에 따라 산소 전달계수 값이 크게 증가하여 공기의 주입속도와 산소전달 효율간에 매우 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다(Fig. 9b-d).

평균 입자크기가 225  $\mu\text{m}$ 인 경우에는 산소 전달계수 값

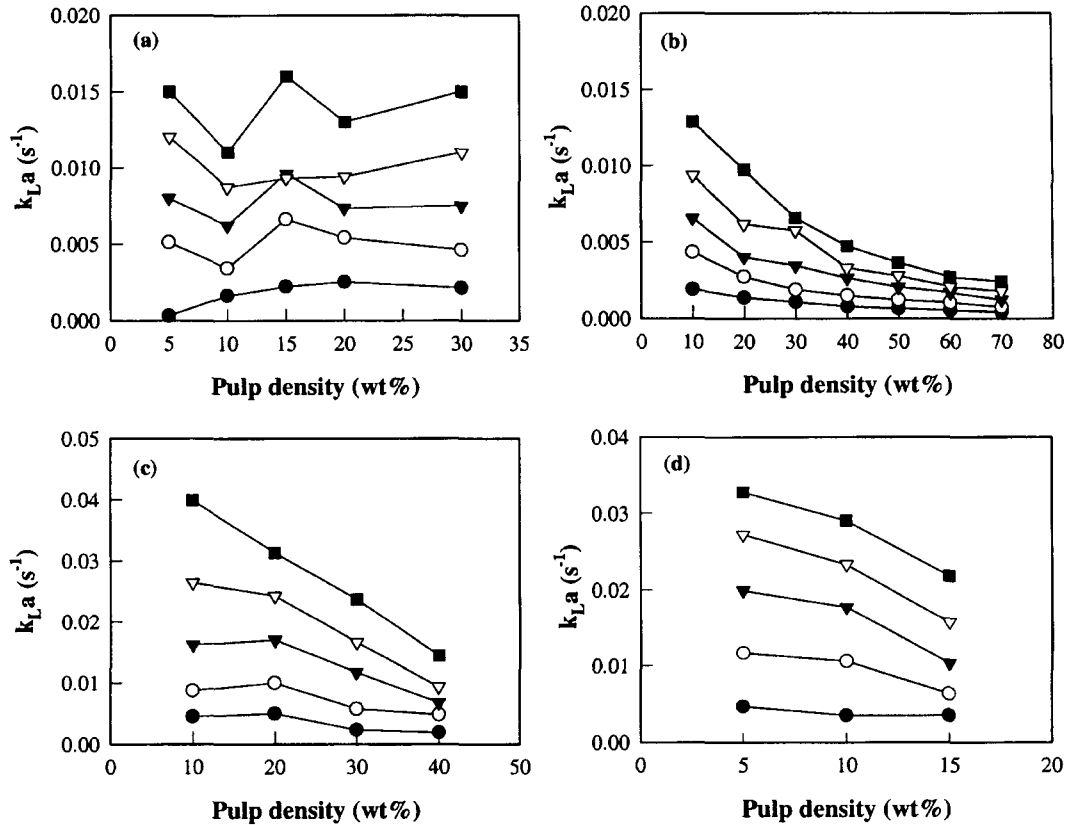


Fig. 9. Effect of pulp density on mass transfer coefficient in airlift reactor. Coal mean particle size: (a) <175  $\mu\text{m}$ , (b) 150-300  $\mu\text{m}$ , (c) 300-850  $\mu\text{m}$ , (d) 850-1180  $\mu\text{m}$ . Superficial air flow rate: ●, 0.007 m/s; ○, 0.014 m/s; ▼, 0.021 m/s; ▽, 0.028 m/s; ■, 0.035 m/s.

이 석탄 슬러리의 농도 변화에 의해 큰 영향을 받았다. 석탄 슬러리의 농도가 10~70 wt%로 증가함에 따라 산소 전달계수 값이 모든 공기유속에서 공통적으로 감소하였다. 마찬가지로 평균 입자크기가 575  $\mu\text{m}$  이상인 경우에도 슬러리 농도 증가의 영향은 225  $\mu\text{m}$ 와 유사한 경향을 나타내었다. 한편, 평균 입자크기 575  $\mu\text{m}$ 인 경우 슬러리 농도가 40 wt% 이상과 평균 입자크기 1015  $\mu\text{m}$ 인 경우 각각 슬러리 농도가 40 wt%와 15 wt%를 초과하는 경우 석탄 입자의 침전현상이 심하였다. 이러한 석탄 입자의 침전현상은 airlift reactor에 주입되는 공기유속을 증가시켜도 해결되지 않았다.

석탄 슬러리액에서 산소전달계수는 석탄의 평균 입자크기가 225에서 575  $\mu\text{m}$ 로 증가함에 따라 선형적으로 증가하였으며, 그 이상의 농도에서는 다소 감소하였다(Fig. 10). 입자크기가 작을수록 산소전달계수가 낮은 것은 입자가 작고 슬러리 농도가 증가할수록 슬러리액의 점성이 증가하기 때문에 bubble size가 증가하게 되고 기-액간의 계면이 감소하여 결과적으로 액상으로 용해되는 산소의 양이 감소하기 때문이다. 한편, 입자크기가 575  $\mu\text{m}$  이상으로 증가할 경우 입자의 침전 문제가 발생하여 탈황조업에 부적합이 관찰되었고, 입자크기가 575  $\mu\text{m}$ 일 때 최적의 물질전달 특성을 보였다.

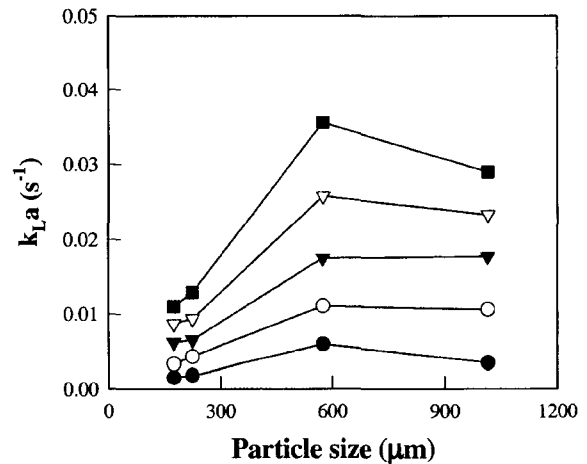


Fig. 10. Comparison of  $k_{L,a}$  on different coal particle size (at 10 wt% pulp density). Superficial air flow rate: ●, 0.007 m/s; ○, 0.014 m/s; ▼, 0.021 m/s; ▽, 0.028 m/s; ■, 0.035 m/s.

요 약

*Acidithiobacillus ferrooxidans*를 이용한 석탄의 생물학적 탈황공정의 효율에 미치는 여러 조업인자들의 규명하였다. 석탄에 함유된 저해물질이 탈황세균의 활성에 미치는 영향

을 평가함으로써 생물탈황기술이 적용 가능한 석탄을 선별할 수 있음을 보였다. 석탄 탈황효율은 석탄 슬러리 농도와 입자크기에 많은 영향을 받았다. 석탄 탈황 효율은 입자크기가 작을수록 증가하였으며, 슬러리 농도가 증가할수록 감소하였다. 탈황효율은 슬러리 농도 20~30% 이상에서는 석탄 입자크기와 슬러리 농도의 영향이 미미하였다. 또한, 석탄 탈황에 적용 가능한 airlift bioreactor에서 석탄 입자와 슬러리농도 변화에 따른 물질전달 특성을 규명하였다. 석탄슬러리에서 물질전달은 석탄입자의 크기와 슬러리 농도에 많은 영향을 받았다. 물질전달 계수는 석탄 입자크기가 175  $\mu\text{m}$  이하의 미분탄인 경우 슬러리 농도의 영향은 미미하였으며, 225  $\mu\text{m}$  이상의 입자크기를 갖는 석탄 슬러리에서는 슬러리 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 물질전달 계수는 석탄 입자크기에 많은 영향을 받았다. 물질전달 계수는 미분탄에서 낮았으며 입자크기가 증가함에 따라 증가하여 575  $\mu\text{m}$  일 때 물질전달이 가장 우수하였으며, 575  $\mu\text{m}$  이상에서는 석탄입자의 침전문제가 발생하여 생물탈황공정에 적용이 어렵다. 물질전달, 탈황효율, 슬러리 농도 등을 조업인자들을 고려할 때 생물탈황에 적용할 최적의 석탄 입자의 크기는 약 500  $\mu\text{m}$  전후인 것으로 평가되었다.

### 감사의 글

이 연구는 2003년도 숭실대학교 교내연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다. 실험에 도움을 주신 이화여대대학교 조정숙 교수님과 이재선님께 감사드립니다.

### REFERENCES

- Andrews, G., M. Darroch, and T. Hansson. 1988. Bacterial removal of pyrite from concentrated coal slurries. *Biotechnol. Bioeng.* **32**: 813-820.
- Beier, E. 1990. Microbe-associated pyrite removal from hard coal with due consideration of ensuing alterations of organic coal substance. pp. 549-567. In: D. L. Wise (ed.), *Bioprocessing and biotreatment of coal*. Marcel Dekker, INC. New York.
- Beyer, M., H.G. Ebner, and J. Klein. 1986. Influence of pulp density and bioreactor design on microbial desulphurization of coal. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **24**: 342-346.
- Chandra, D. and A.K. Mishra. 1990. Removal of sulfur from Assam coals by bacterial means. pp. 631-652. In D. L. Wise (ed.), *Bioprocessing and biotreatment of coal*. Marcel Dekker, INC. New York.
- Dahlberg, M.D., R.L. Rohrer, D.J. Fauth, R. Sprecher, and G.J. Olson. 1993. Biodesulfurization of dibenzothiophene sulfone by *Arthrobacter* sp. and studied with oxidized Illinois No. 6 coal. *Fuel.* **72**: 1645-1649.
- 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.
- Guntermann, A. 1985. Investigation into the suitability of different coals for pyrite removal by microbes and into the oxidation of the carbonaceous matter during pyrite removal. Thesis, WBK Fachhochschule Bergbau, Bochum.
- Hoffmann, M.R., B.G. Faust, F.A. Panda, H.H. Koo, and H.M. Tsuchiya. 1981. Kinetics of the removal of iron pyrite from coal by microbial catalysis. *Appl. Environ. Microbiol.* **42**: 259-271.
- Kargi, F. 1982. Microbial coal desulphurization. *Enzyme Microb. Technol.* **4**: 13-19.
- Kargi, F. and J.M. Robinson. 1982. Microbial desulphurization of coal by thermophilic microorganism *Sulfolobus acidocaldarius*. *Biotechnol. Bioeng.* **24**: 2115-2121.
- Karr, C. 1978. *Analytical method for coal and coal product (I)*. Academic Press Inc. New York.
- Kos, C.H., W. Bijleveled, T. Grotenhuis, P. Bos, R.P.E. Poorter, and J.G. Kuenen. 1983. Composition of mineral salts medium for microbial desulfurization of coal. pp. 479-490. In: G. Rossi, A. E. Torma, (eds.), *Recent progress in biohydrometallurgy*. Cagliari, Italy.
- Krawiec, S. 1990. Transformations of dibenzothiophene by axenic cultures of *Sulfolobus acidocaldarius* and other bacteria: a critique. pp. 569-601. In: D. L. Wise (ed.), *Bioprocessing and biotreatment of coal*. Marcel Dekker, INC. New York.
- 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.
- Murphy, J., E. Riestenberg, R. Mohler, D. Marek, B. Berk, and D. Skidmore. 1985. Coal desulphurization by microbial processing. pp. 643-652. In Y. A. Attia (ed.), *Processing and utilization of high sulphur coals*. Elsevier, Amsterdam.
- Olsen, T., D. Ashman, A.E. Torma, and L.E. Murr. 1980. Desulphurization of coal by *Thiobacillus ferrooxidans*. pp. 693-703. In A. P. Trudinger, M. R. Walter (eds.), *Biogeochemistry of ancient and modern environments*. Springer, Berlin.
- Ryu, H.W., Y.K., Chang, and S.D. Kim. 1993. Microbial coal desulfurization in an airlift bioreactor by sulfur-oxidizing bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Fuel Process. Technol.* **36**: 267-275.
- Torma, A.F. 1977. The role of *Thiobacillus ferrooxidans* in hydrometallurgical processes. *Adv. Biochem. Eng.* **6**: 1-37.
- Uhl, W., H.-J. Hone, M., Beyer, and J. Klein. 1989. Continuous microbial desulfurization of coal-applications of a multi-stage slurry reactor and analysis of the interactions of microbial and chemical kinetics. *Biotechnol. Bioeng.* **34**: 1341-1356.

(Received Aug. 10, 2003/Accepted Dec. 8, 2003)