

혐기성 소화 가스로부터 황화합물의 제거

최도영 · 장성철 · 안병성 · 최대기[†]

한국과학기술연구원 에너지환경연구본부
(2007년 8월 6일 접수, 2007년 11월 1일 채택)

Removal of Sulfur Compounds from Anaerobic Digestion Gas

Do-Young Choi, Seong-Cheol Jang, Byoung-Sung Ahn, and Dae-Ki Choi[†]

Energy & Environment Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
(Received August 6, 2007; accepted November 1, 2007)

혐기성소화가스(ADG)를 원료로 수소를 제조하여 연료전지에 활용할 경우 ADG에 포함된 황화합물이 개질기의 촉매와 연료전지의 전극에 독으로 작용하므로 금속이온이 담지된 활성탄을 이용하여 황화합물을 제거하였다. 수분과 산소농도에 따라 고정층 흡착량이 변화하였으며, 산소 0.2 vol%, RH 90% 이상일 때 가장 높은 흡착량을 나타내었다. 본 연구에서는 KI 침착한 활성탄에서 황화합물의 흡착특성을 고정층에서 동특성 실험을 통해 관찰하고 그 결과를 기준으로 흡착탑을 설계 제작 현장실험을 실시하였다.

In hydrogen production for fuel cell by reforming ADG, sulfur compounds, odorant in ADG, are detrimental to reforming catalyst and fuel cell electrodes. We prepared alkali metal impregnated activated carbon to remove sulfur compounds in ADG by adsorption. The sulfur breakthrough adsorption capacity was changed depending on the oxygen concentration and relative humidity. Oxygen 0.2 vol% and RH 90% showed the highest sulfur breakthrough capacity. Adsorption characteristics of H₂S on KI impregnated activated carbon were evaluated using dynamic adsorption method in a fixed bed. Based on the results, adsorption tower was designed and field-tested.

Keywords: activated carbon, ADG, KI, impregnation, adsorption

1. 서 론

연료전지의 연료로 사용 가능한 대부분의 가스들은 개질 촉매 조건에서 수소와 일산화탄소로 전환되는데 여기에 사용되는 촉매들은 다양한 산화 지지체와 귀금속으로 구성된다. 연료 전지의 연료로 사용되는 대부분의 천연가스들은 주요 성분인 메탄과 함께 ppm 수준의 황화수소나 머캡탄과 같은 황화합물을 포함하고 있다. 연료 전지의 연료로 이용 가능한 가스들 중 다양한 유기물질들의 혐기성 소화 과정에서 발생하는 혐기성 소화가스(anaerobic digest gas, ADG)는 연료전지의 수소원으로 사용될 수 있는 경제적이고 친환경인 연료이나 0.5~3000 ppm의 황화수소와 기타 소화 혼합물(유기할로겐화물)들을 포함하고 있다. 개질 촉매를 이용한 반응에 공급되는 연료 가스에 미량의 황이 포함된 경우 촉매의 피독을 유발하여 효율적인 에너지 생산의 저해와 연료 전지 적용 가능성을 감소시키는 원인으로 작용한다. 기타 소화 혼합물의 존재 또한 연료 전지의 조작에 악영향을 미칠 수 있다. 따라서 이러한 화합물들은 촉매 개질 공정 전에 ADG로부터 제거되어야 연료전지의 연료로 ADG를 이용할 수 있을 것이다.

활성탄(activated carbon, AC)은 다양한 원료 물질들의 활성화에 의해 제조되는 다공성 탄소로 거대 세공 및 분자 크기의 미세 세공까지

다양한 세공을 지니고 있다. 또한 내부 비표면적이 커서 비극성이나 약한 극성을 지니는 유기 분자에 대한 선택성이 우수하여 휘발성 유기 화합물 등과 같은 물질의 분리 및 제거에 주로 이용되어 왔다[1].

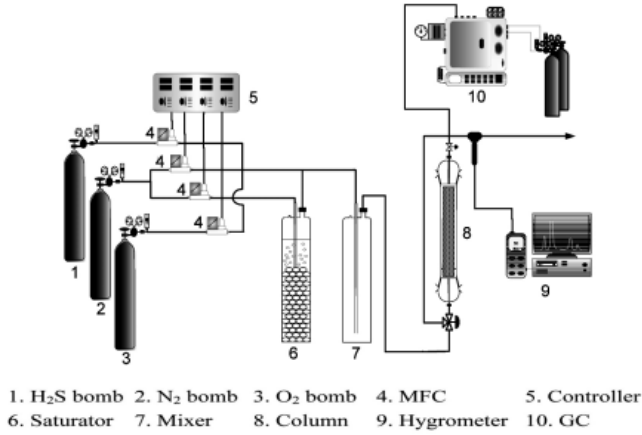
황화합물들은 극성물질로서 일반 활성탄을 이용한 물리적 흡착 방법으로는 효율적인 제거가 곤란하여 활성탄을 산이나 염기 용액을 이용한 표면처리 또는 KI, KOH 등과 같은 물질들을 침착하여 특정 물질의 흡착력을 증가시키는 연구들이 진행되어 왔다[2].

본 연구에서는 ADG를 연료전지의 연료로 사용하기 위하여, ADG에 포함된 불순물을 분석하고, 불순물을 허용농도 이하로 조절하기 위해 KI를 침착한 활성탄에 대하여 ADG에 포함된 고농도의 황화수소 흡착특성을 고찰하고 흡착탑을 설계하여 실제 공정에 대한 적용 가능성을 확인하고자 한다.

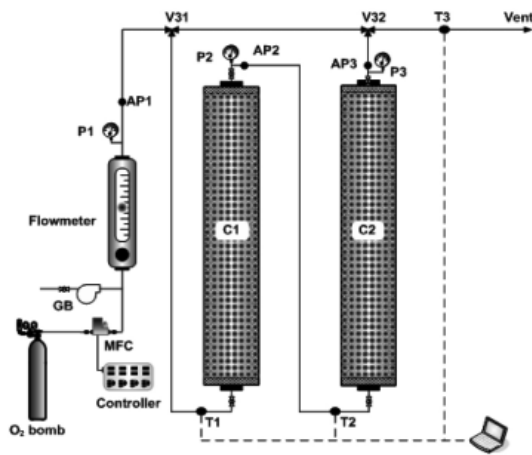
2. 실험

실험에 사용한 침착 활성탄은 (주)카엘에서 제조한 활성탄을 사용하였다. 침착 활성탄의 제조방법은 다음과 같다. 비표면적이 1050 m²/g 이상인 기상용 활성탄을 120 °C의 건조기에서 3 h 이상 건조하여 활성탄 세공에 남아 있는 수분 및 잔류물을 제거한 후 함침법을 이용하여 침착 활성탄을 제조하였다. KI 10 wt% 를 칭량하여 용매에 넣은 후 약 1 h 정도 교반하여 완전용해시킨다. 활성탄을 침착용액(1:1.5)에

[†] 교신저자 (e-mail: dkchoi@kist.re.kr)



(A)



GB : gas blower, P1, P2, P3 : pressure gauge
 AP1, 2, 3 : sample point, MFC : mass flow controller
 V31, 32 : three way valve, C1, 2 : adsorption column

(B)

Figure 1. Schematic diagram of (A) experimental apparatus and (B) field test apparatus.

약 1 h 정도 함침시킨 후 침착용액을 제거하고 건조하여 제조하였다. 침착한 활성탄은 건조기에서 100 °C, 24 h 동안 건조하여 사용하였다. 침착 활성탄에 대한 황화합물의 흡착 성능 평가를 위한 장치를 Figure 1(A)에 나타내었다. 황화합물은 가스분배를 제작하여 사용하였고, 희석가스로 질소가스를 사용하였으며, GC와 GC를 이용하여 보정한 검지관(GASTEC NO.4M Japan)을 사용하여 분석하였다. 수분은 습도계(SATO KEIRYOKI MFG. CO., LTD Japan)를 이용하여 상대습도를 측정하였다.

침착 활성탄의 비표면적, 기공크기, 기공부피 등은 BET장치(ASAP 2010, Micromeritics (USA))를 사용하여 측정하였으며, 파과 특성을 확인하기 위하여 직경 1 cm, 길이 2.5 cm의 흡착 컬럼에 활성탄을 1 g 충전하여 유량 500 mL/min (선속도 0.1 m/s), 실온에서 고정층 흡착 실험을 실시하여 흡착특성을 파악하였다.

흡착 특성을 고려하여 기존에 제시된 흡착탑 설계이론을 이용하여 흡착탑을 설계하고, 설계의 타당성을 검증하기 위하여 직경 4.2 cm의 컬럼을 제작하여 설계결과 계산된 흡착제를 충전하고 실제 ADG에 대한 실험을 실시하였다(유량: 1 Nm³/hr. 황화합물 제거를 위한 컬럼

과 그 외 휘발성 유기화합물 및 실록산 제거를 위한 컬럼으로 구성하였다(Figure 1(B)). 컬럼 상단부로 배출되는 가스를 샘플링하여 GC를 이용하여 분석하였고, 현장에서는 이동식 황화수소 분석장치와 검지관을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착용량(Adsorption capacity)

황화수소의 흡착량은 고정층 실험을 통하여 얻은 파과 곡선(breakthrough curve)을 이용하여 다음식으로부터 계산하였다.

$$q = \frac{FC_0}{w} \left[t_s - \int_0^{t_s} \frac{C_{out}}{C_{in}} dt \right] \quad (1)$$

여기서, q 는 황화수소의 흡착량(g/g), F 는 흡착관 입구에서의 공급 가스 유량(mL/min), C_{out} 는 흡착관 출구에서의 황화수소의 농도(ppmv), C_{in} 는 흡착관 입구에서의 황화수소의 농도(ppmv), w 는 흡착제의 질량(g), t_s 는 흡착관 출구 농도가 흡착관 입구 농도와 같아지는 시간(min)이다[4].

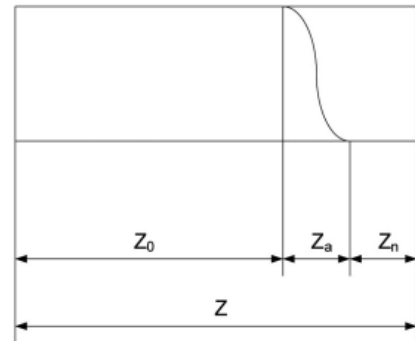
3.2. 흡착탑의 설계

실제 흡착탑의 설계를 위한 과정은 다음과 같다. 주어진 선속도에 대한 흡착탑의 단면적(A)은 다음과 같다.

$$A = \frac{G}{LV} \quad (2)$$

G : 유량(m³/hr), A : 단면적(m²), LV : 선속도(m/s)

흡착탑에서 흡착의 형태는 다음과 같이 정의할 수 있다.



saturation area $Z_0(m)$, adsorption area $Z_a(m)$, allowance(Z_n)

주어진 조건에서 흡착탑의 길이 $Z(m)$ 는 다음과 같다.

$$Z = (Z_0 + Z_a) \quad (3)$$

포화대 $Z_0(m)$ 는 다음과 같다.

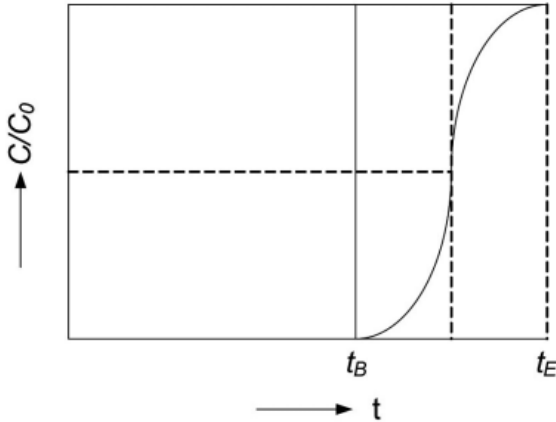
$$Z_0 = \sum \frac{W_i}{q_{Ei} \cdot \rho \cdot A} \quad (4)$$

연간 처리물질 양 $W_i(kg/year)$ 는 다음 식과 같다.

$$W_i = G \times 60 \times 8760 \frac{273}{273+t} \times a \times 10^6 \frac{M}{22.4} \quad (5)$$

- t : 온도(°C)
- a : 처리물질 농도(ppm)
- M : 분자량
- q_{Ei} : 처리물질 평형흡착량(kg/kg)
- ρ : 충전밀도(kg/m³)

일반적인 흡착과과곡선은 다음과 같고, 흡착대 $Z_a(m)$ 는 다음 식으로 표현된다.



흡착대 Z_a 는 Gehrhardt가 제안한 방법을 사용하였다[3].

$$Z_a = Z \cdot \frac{t_E - t_B}{F(t_E - t_B) + t_B} \quad (6)$$

- t_B : 과과점
- t_E : 평형점
- C : 처리 후 농도(ppm)
- C_0 : 처리 전 농도(ppm)
- F : 계수(과과곡선 면적비 약 0.5)

과과곡선 $C/C_0 = 0.5$ 에서의 흡착대 길이 Z'_a 는 다음과 같다.

$$Z'_a = 2Z \left(1 - \frac{t_B}{(t_E + t_B)/2} \right) \quad (7)$$

탑의 높이는 실험 오차를 감안하여 10%의 여유로 설계하였다.

$$Z = (Z_0 + Z'_a) \times 1.1 \quad (8)$$

3.3. 실험결과

KI 침착 활성탄에 대한 황화합물의 흡착특성과 이 결과를 바탕으로 흡착탑을 설계하여 현장에서 실험한 결과는 다음과 같다.

3.3.1. 침착활성탄의 특성분석

KI 침착 활성탄의 질소 흡착 탈착 곡선과 세공 크기 분포 곡선을 Figure 2에 나타내었고 분석 결과는 Table 1과 같다. KI를 침착하기 전에 비하여 침착 후 활성탄의 비표면적(12% 감소) 및 기공 크기(14% 감소)는 소폭 감소하였으나 큰 차이를 보이지 않았다. 황화합물을 포

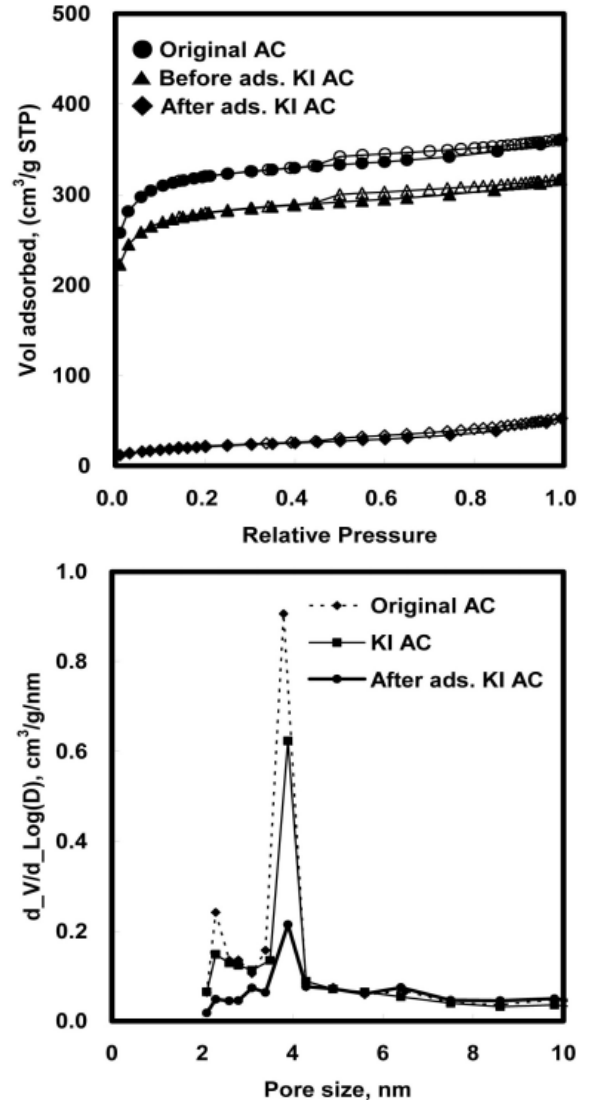


Figure 2. Nitrogen adsorption and desorption isotherms with pore size distribution for activated carbon.

Table 1. Physical Properties of Activated Carbon

	BET Surface Area	Micropore Area	Micropore Volume	BJH Desorption Average Pore Diameter (4 V/A)
	m ² /g	m ² /g	cm ³ /g	nm
Original AC	1077	836	0.3893	3.62
KI AC	944	720	0.3338	3.58
After ads. KI AC	77	7	0.0019	5.06

함한 ADG의 흡착이 진행된 후 비표면적(93% 감소) 및 기공 면적(99.92% 감소)과 부피는 매우 크게 감소하였다. 반면 기공크기는 KI를 침착하기 전 활성탄은 3.62 nm에서 침착 후 3.58 nm로 소폭 감소하였다가 ADG를 흡착한 후 5.06 nm로 흡착 전에 비하여 약 1.4배 늘어났다. 이는 황화합물이 활성탄에 흡착될 때 원자 황의 형태로 표면에 존재하기 때문일 것으로 추측할 수 있다.

Table 2. Analysis of ADG

성분	Concentration	Permission conc.
	[ppm]	[ppm]
COS	0.1	0.1
H ₂ S	1167.4	10
ethyl mercaptan	0.6	0.1
dimethyl sulfide	2.2	0.1
hexane	1.1	hexane 0.01
nonane	0.4	
decane	0.6	alkanes 10
limonene	1.5	
undecane	0.8	
toluene	6.3	toluene 10
decamethylcyclo-pentasiloxane	7.1	1.0

Table 3. Adsorption Capacity of Fixed-bed

Component	Adsorption capacity
	[mg/g]
H ₂ S (O ₂ 0.2 vol%)	232
COS	1.56
ethyl mercaptan	33.38
dimethyl sulfide	12.41
toluene, alkane, alkene	387
decamethylcyclo-pentasiloxane	42.6

3.3.2. ADG 분석결과

T지역에서 발생하는 ADG의 분석 결과 주성분은 메탄 68%, CO₂ 31%, N₂&O₂ 0.9%였으며, 기타 불순물의 농도와 연료전지에서 요구되는 허용기준 농도는 Table 2와 같다. T지역에서 발생하는 ADG는 타지역에 비하여 황화수소의 농도가 매우 높은 편이며, 계절과 폐수처리장의 작업환경에 따라 ADG의 농도의 변화가 심하다. 이외에 실록산 등을 고농도로 포함하고 있으므로 황화합물과 동시에 처리할 필요성이 있다.

3.3.3. 황화합물의 흡착특성

ADG 분석결과 가장 많이 포함된 황화수소를 포함하여 기타 불순물에 대한 고정층 흡착실험을 실시하여 각각의 흡착량을 계산하였다 [4]. 계산된 흡착량은 Table 3과 같다. 황화수소의 흡착량은 산소와 수분의 존재 여부에 따라 큰 차이를 나타낸다. 산소의 농도가 높을수록 큰 흡착량을 나타내었으나 본 연구에서는 T지역에서 발생하는 ADG에 포함된 산소농도를 기준으로 흡착량을 계산하였다. 기타 황화합물의 흡착량은 매우 작은 편이나 포함된 농도 또한 낮은편으로 제거에 큰 문제는 되지 않을 것으로 판단된다.

3.3.4. 현장실험 결과

(1) 1차 현장실험

실험기간 동안 주야간의 온도변화가 약 25 °C 정도가 있었으며, 온도의 높고 낮음에 따라 황화수소 농도 역시 약간의 농도변화 폭을 가지고 있었다. 평균적으로 황화수소는 약 900 ppmv가 유입되었다

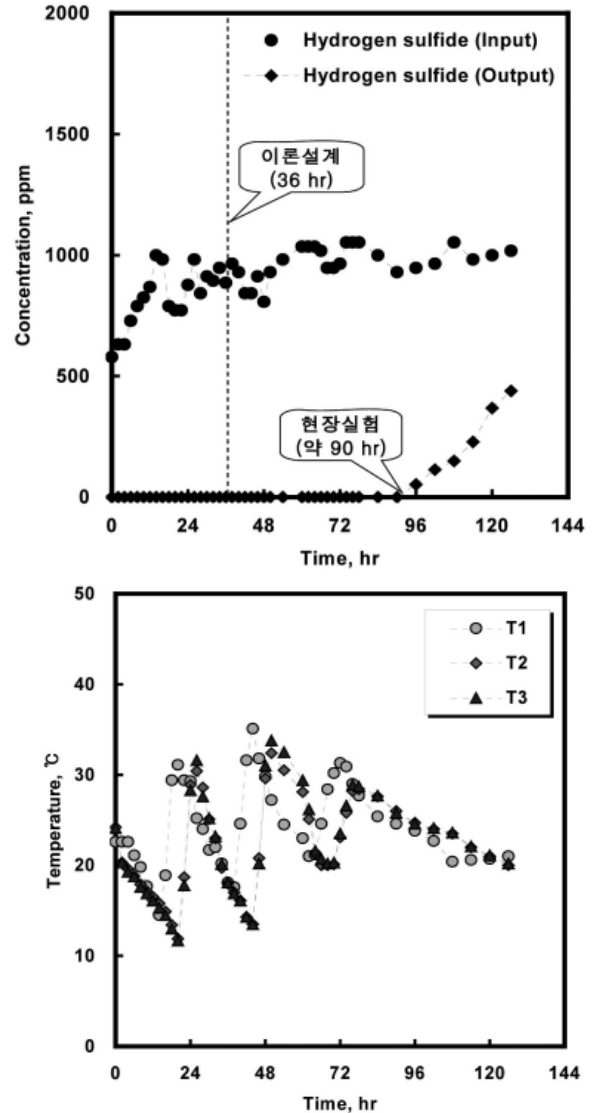


Figure 3. Breakthrough curve of 1st field test (up : H₂S concentration, down : temperature profile).

(Figure 3).

설계 운전 시간은 36 h이었으나 실험결과 약 90 h에서 파과가 시작되었으며 약 3배 정도의 운전시간 증가가 확인되었다. 이와 같은 결과는 Lab실험 조건과 가장 큰 차이를 보인 상대습도와 실험기간 중 온도변화에 따른 ADG의 조성변화에 따른 결과로 판단되어진다. 상대습도가 10%일 때와 90%일 때 흡착량은 90%일 때 약 3배 정도 많은 것을 lab test 결과 확인할 수 있었다. 실험결과와 약간의 차이는 있으나 나머지 변수들을 고려하면 설계결과와 유사한 결과를 유추할 수 있을 것으로 판단된다.

(2) 2차 현장실험

상대습도의 차이에 따른 설계결과와 현장실험결과와의 차이를 보정하기 위하여 현장조건과 유사한 조건에서 lab test를 실시하여 흡착량을 계산하고 현장 실험 시작 전에 샘플링을 실시하여 가장 높은 농도로 배출되는 황화수소를 기준으로 설계값을 변경하고 2차 실험을 실시하였다.

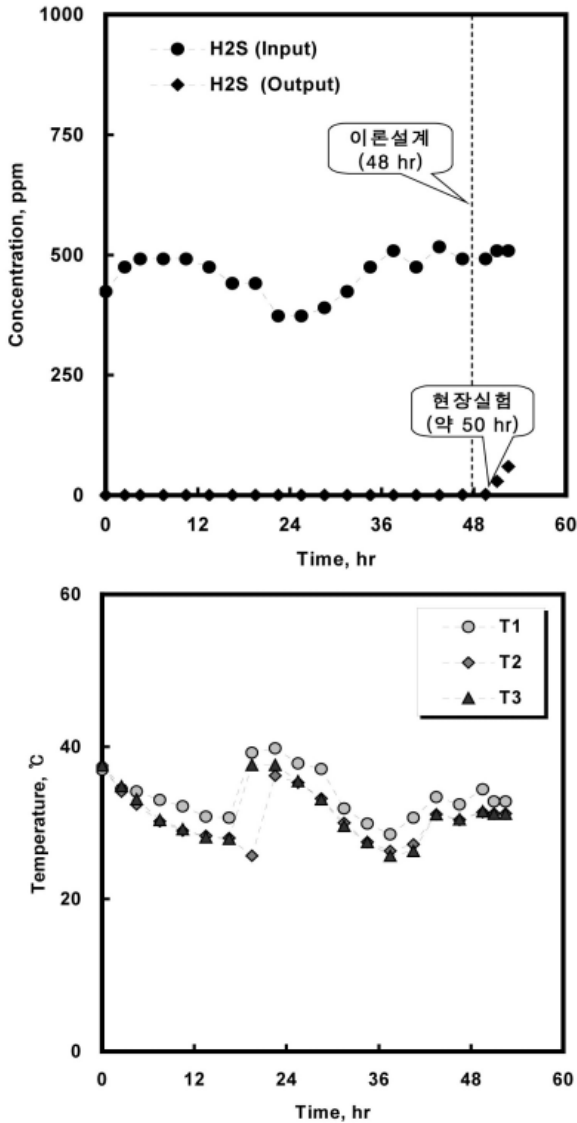


Figure 4. Breakthrough curve of 2nd field test (up : H₂S concentration, down : temperature profile).

샘플링 결과 황화수소의 농도는 약 500 ppmv로 평상시 1000 ppmv의 1/2 정도를 나타내었다. 집중호우 시 하수처리장의 운전조건 변화에 따른 결과로 집중호우 기간 중 유입되는 폐수 성상의 변화와 슬러지 유입량의 변화에 기인한 것으로 보여진다. 황화수소 500 ppmv, 1 m³/h, 48 h, 산소 2 vol%, RH 90% 이상의 조건으로 설계를 하였고, 그 실험결과를 다음과 같다.

설계시간 48 h와 유사한 약 50 h부터 황화수소가 배출되기 시작하여 설계결과와 일치하는 실험결과를 나타내었다. 실험기간 동안 온도 변화 폭은 1차 실험보다 적은 약 15 °C 정도였다. 황화수소의 농도 변화 폭 또한 1차 실험보다 적게 나타났다(Figure 4).

(3) 3차 현장실험

설계의 정확성을 판단하기 위하여 Table 4와 같은 기준으로 흡착탑을 설계하여 3차 현장실험을 실시한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 기준시간을 48 h로 설계하였으나 파괴시간은 약 30 h였다. 이와 같은 결과를 나타낸 이유는 설계 시 상대습도 90% 이상, 산소농도 0.2

Table 4. Analysis of ADG and Design Result

	Inorganic sulfur		Organic sulfur	VOC	Siloxane	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMS	Toluene Siloxane	
	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	[ppmv]	
Avg. Conc.	0.1	753.56	1.22	1.6	42.24	7.86
Max. Conc.	0.1	1167.4	5.2	3.6	175.8	9.5
Design base	0.1	1200	5.2	4	200	10
Design result [cm]	4.05	71.58	5.90	5.19	33.11	
	ID 4.2 cm					

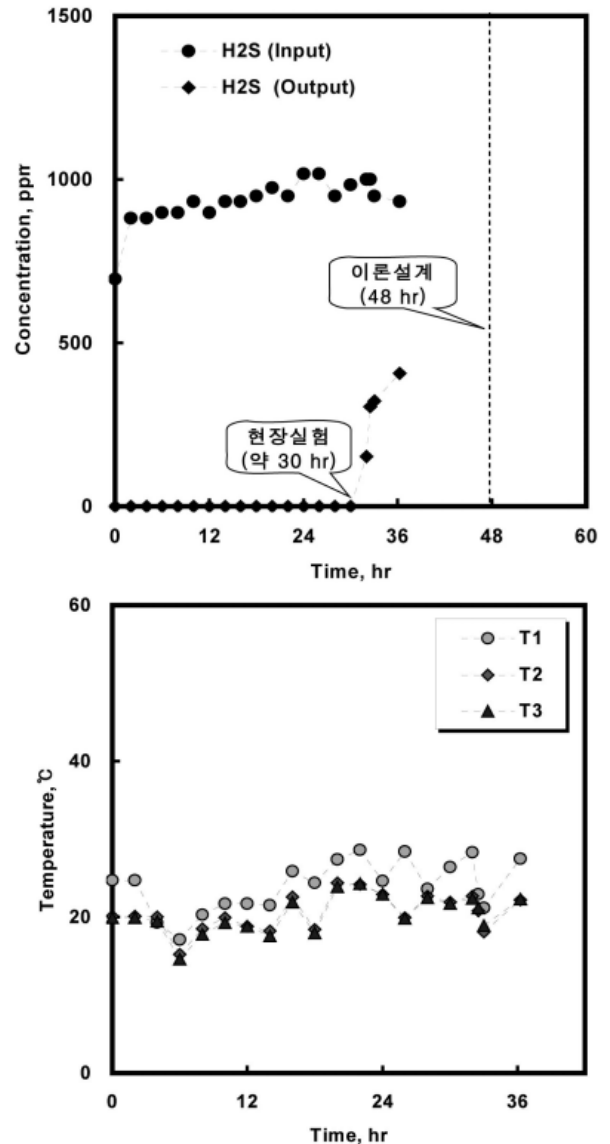


Figure 5. Breakthrough curve of 3rd field test (up : H₂S concentration, down : temperature profile).

vol%를 기준으로 설계하였으나 수시로 변하는 현장조건에 따른 것으로 보여진다. 설계기준과 현장조건에서의 가장 큰 차이는 상대습도가 약 60%로 매우 낮음을 알 수 있었다. 산소가 존재할 때 상대 습도가 낮아짐에 따라 흡착량이 감소한 lab test 결과와 일치한다[5].

4. 결 론

본 연구에서는 KI 침착 활성탄을 사용하여 황화합물의 흡착실험을 실시하고 그 결과를 바탕으로 흡착탑을 설계 제작하여 현장실험을 실시하였다.

실험에 사용된 T지역 ADG의 경우 250kW급 MCFC의 연료 100 Nm³/h를 90일간 공급하기 위하여 필요한 흡착탑을 설계한 결과 직경 60 cm, 높이 4.96 m로 나타났다. 그러나 1, 2, 3차에 걸쳐 실시된 현장 실험결과 유입되는 ADG의 조성이 계절에 따른 온도변화와 ADG 공정에 유입되는 활성 슬러지의 상태 등 다양한 조건에 따라 변화하므로 설계결과와 현장실험결과와 차이를 나타내었다. 정확한 설계결과를 산출하기 위하여 지속적인 조성변화의 분석과, 영향 요인 분석이 필요하다[6].

감사의 글

이 논문 또는 저서는 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국 학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2006-351-D00007).

참 고 문 헌

1. 眞田雄三, 新版活性炭-基礎와 應用, 동화기술 (2001).
2. Y. H. Lee, H. J. Kim, and D. G. Choe, *Perspectives of Industrial Chemistry*, **5**, 16 (2002).
3. 末高, 吸着工學의 基礎理論, 惡臭公害 対策 講演集, 85~97, (1979).
4. Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, 40, 1361.
5. D. Y. Choi, S. C. Jang, G. T. Gong, B. S. and Ahn, D. K. Choi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**, 280 (2006).
6. A. Bagreev, S. Katikaneni, S. Parab, and T. J. Bandosz, *Catalysis Today*, **99**, 329 (2005).