

단 신

탄산나트륨 침착섬유활성탄을 이용한 황화수소의 제거

정헌석¹, 원용선², Devi Marietta Siregar², Sophie Kavugho Mission², 임준혁^{2,*}

¹메탈페이스(주)

울산광역시 울주군 반천리 반천반송산업로 125

²부경대학교 화학공학과

부산광역시 남구 신선로 365

(2017년 1월 12일 접수; 2017년 2월 13일 수정본 접수; 2017년 2월 15일 채택)

Removal of Hydrogen Sulfide by Using Sodium Carbonate Impregnated Activated Carbon Fiber

Hun-Suck Jung¹, Yong Sun Won², Devi Marietta Siregar², Sophie Kavugho Mission², and Jun-Heok Lim^{2,*}

¹Metalface Corporation

125 Bancheonbansongsaneop-ro, Bancheon-ri, Ulju-gun, Ulsan, Korea 44936

²Department of Chemical Engineering, Pukyong National University

365 Sinseon-ro, Nam-gu, Busan, Korea 48547

(Received for review January 12, 2017; Revision received February 13, 2017; Accepted February 15, 2017)

요 약

본 연구에서는 섬유활성탄에 탄산나트륨을 침착제로 이용하여 탄산나트륨 침착섬유활성탄을 제조하고 동일조건에서 제조한 탄산나트륨 침착입상활성탄과 황화수소 제거 성능을 비교한 후 그 활용가능성을 검토하고자 하였다. 침착용액의 농도와 침착시간을 변수로 하여 탄산나트륨 침착섬유활성탄과 탄산나트륨 침착입상활성탄의 흡착능을 구하였는데 먼저 두 경우 모두 침착용액의 농도에 비례하여 탄산나트륨의 침착되는 양도 증가하나 3 wt% 이상에서는 기공충전(pore filling) 현상으로 침착양에 변화가 없었다. 따라서 황화수소 제거를 위한 탄산나트륨 침착섬유활성탄과 탄산나트륨 침착입상활성탄의 제조 시 최적의 탄산나트륨 용액 농도는 3 wt%인 것으로 판단되었다. 또한 탄산나트륨 침착섬유활성탄의 경우 탄산나트륨 침착을 위한 담지시간이 탄산나트륨 침착입상활성탄에 비하여 2배 가까이 빠른 것으로 나타났다. 황화수소 제거효율은 탄산나트륨 침착섬유활성탄이 탄산나트륨 침착입상활성탄에 비하여 30% 이상 증가하였고 이는 비표면적의 측정결과로 설명되었다. 결과적으로 향상된 비표면적을 가진 섬유활성탄에 황화수소와 화학적으로 반응하는 탄산나트륨을 침착하여 제조상 시간적 이점과 향상된 황화수소 흡착능을 확인할 수 있었다.

주제어 : 침착활성탄, 섬유활성탄, 황화수소, 악취제거

Abstract : We prepared sodium carbonate impregnated activated carbon fiber and evaluated its availability for hydrogen sulfide removal by the comparison with the counterpart, sodium carbonate granular impregnated activated carbon. The sodium carbonate impregnated concentration and immersion duration were chosen as two primary parameters. First, the hydrogen sulfide adsorption capacity increased in proportion to the impregnated concentration up to 3 wt%, above which the sodium carbonate impregnated amount rarely showed an increase due to the pore filling effect for both cases. The optimal impregnated concentration was thus set to 3 wt%. Meanwhile, impregnated activated carbon fiber required only half of the immersion duration compared with granular impregnated activated carbon, while showing a 30% increase on the hydrogen sulfide removal capacity. The greater specific area of impregnated activated carbon fiber explained it. In conclusion, we evaluated advantage of preparation time and improved hydrogen sulfide adsorption capacity by impregnate sodium carbonate, which is capable of reacting with hydrogen sulfide chemically, onto the activated carbon fiber with improved specific area.

Keywords : Impregnated activated carbon, Activated carbon fiber, Hydrogen sulfide, Odor removal

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhlim@pknu.ac.kr Tel: +82-51-629-6437 Fax: +82-51-629-6429

doi: 10.7464/ksct.2017.23.1.113 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

석탄과 석유의 연소과정에서 발생하는 황화수소(H₂S)는 암모니아(NH₃), 메틸메르캡탄(methyl mercaptan)등과 함께 대표적인 대기오염물질이다. 특히 생활과 직접 관계가 있는 하수·분뇨 및 쓰레기 처리장 등의 환경기초시설과 산업장에서 배출되어 근무자나 인근 주민에게 피해를 줌으로써 혐오시설로 인정되는 근본 원인이 되고 있다[1,2]. 황화수소는 고무, 제유, 제당, 하수처리장 및 분뇨처리장 등에서 주로 발생하고 강한 부식성으로 인한 재산상의 피해와 식물 잎의 백화현상, 동물의 호흡계 질환을 유발하며 노출시간과 농도에 따라서는 치사현상을 가져올 수 있는 유독성 기체이다. 이에 따라 대기 또는 배출가스에서 황화수소를 제거하는 연구가 활발하게 진행되고 있다[2,3].

연도가스로부터 황화수소를 제거하는 방법은 크게 건식법과 습식법으로 나눌 수 있다. 습식법인 흡수법은 장치가 복잡하고 흡수액 이송을 위한 동력비 부담과 재료의 부식 등의 문제가 있어 건식법인 흡착제에 의한 황화수소 제거 연구가 활발히 진행되고 있다. 황화수소 제거용 흡착제로는 석회석, 백운석 등과 금속산화물 형태인 MnO₂, CuO, MgO, CaO, ZnO 등이 사용되지만, 이 흡착제들은 대부분 고온에서 황화수소와 반응하므로 제작에 드는 비용과 고온의 작업온도를 유지하기 위한 에너지비용이 많이 드는 단점이 있다. 활성탄의 경우에는 저온에서도 활성이 있고 비표면적도 다른 흡착제에 비해 매우 크며 온도에 따라 수축과 팽창하는 폭이 크기 때문에 넓은 분야에서 많이 응용되고 있다. 또한 기존의 입상 및 분말 형태의 활성탄 외에 콜타르 및 전분 등의 점결제를 이용한 조립 활성탄의 사용도 증가하고 있다[4-7]. 특히 최근에는 기능성과 사용상의 편의성이 높으며 비표면적이 상대적으로 높은 Pitch계 또는 PAN계의 섬유활성탄이 다양한 수요에 부응하여 활용되고 있다. 한편 황화수소의 제거에 있어

서 일반 활성탄의 물리적인 흡착기능 만으로는 충분한 흡착성을 갖지 못하기 때문에 운전효과가 그다지 높지 않은 것으로 알려져 있다. 따라서 기존의 활성탄 표면 및 세공 내벽에 금속 또는 특정한 금속염을 침착(impregnation)시켜 촉매적 기능 및 화학적 활성을 증가시킨 침착활성탄(impregnated activated carbon, IAC)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 최근에는 활성탄에 수산화나트륨(NaOH)이나 인산(H₃PO₄) 등을 침착한 활성탄이 상용화되어 다양한 용도로 사용되고 있다 [8-11].

본 연구에서는 최근 사용량이 크게 증가하고 있는 섬유활성탄에 황화수소와 선택적으로 반응하는 탄산나트륨(Na₂CO₃)을 침착제로 이용하여 탄산나트륨 침착섬유활성탄(impregnated activated carbon fiber, IACF)을 제조하고 동일조건에서 제조한 탄산나트륨 침착입상활성탄(granular impregnated activated carbon, GIAC)과 황화수소 제거 성능을 비교, 분석한 후 그 활용가능성을 검토하고자 한다. 또한 침착용액의 농도, 침착 시간 등을 변수로 하여 최대의 흡착능을 보이는 침착조건을 제시하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서는 다음과 같은 과정으로 침착섬유활성탄을 제조하였다. 섬유활성탄(ACFP-2000, 대기용 Pitch계, 비표면적 2,000 m² g⁻¹) 30 g을 증류수로 세척 후 120 °C에서 5시간 건조시킨다. 건조된 섬유활성탄 2 g을 상온에서 탄산나트륨용액(1, 3, 5, 7, 10 wt%) 200 mL에 담지하여 각각 침착시킨다. 침착 온도는 상온 25 °C이며 침착 시간의 영향을 실험하기 위하여 1, 3, 6, 9, 12 h로 변화시켰다. 침착이 완료된 시료는 120 °C로 10시간 건조한다. 상기의 침착활성탄 제조 과정을 입상활성탄(SGC-100, 대기용, 비표면적 1,200 m² g⁻¹)에도 동일하게 실시하여 제조하였다. 제조된 침착활성탄은 공기 중의 수

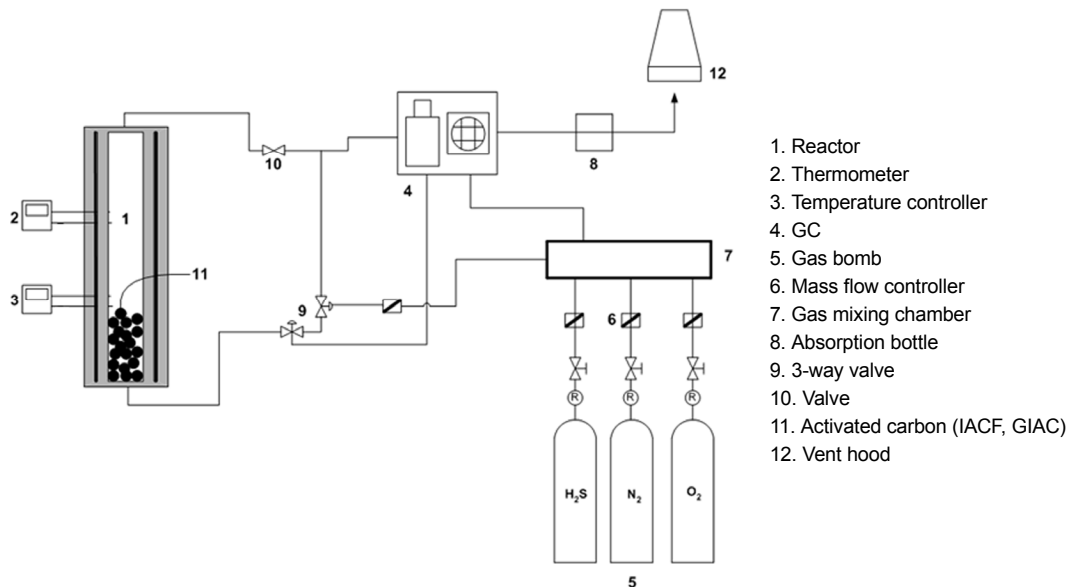


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

분이나 다른 이물질에 의해서 열화, 피독되는 것을 방지하기 위하여 밀폐용기에 넣어서 보관하였다.

황화수소 흡착능을 실험하기 위하여 내경 2 cm, 높이 20 cm의 원통형 아크릴 반응기를 Figure 1과 같이 설치하고, 제조된 탄산나트륨 IACF 및 GIAC을 반응기에 농도별로 교환하며 설치하여 실험을 실시하였다. 질량흐름조절기(mass flow controller, MFC)를 이용하여 황화수소를 반응기에 일정하게 주입하고, 흡착반응 후 더 이상 흡착이 이뤄지지 않는 흡착평형에 도달하면 황화수소의 흐름을 멈추고 흡착된 황화수소의 농도를 flame photometric detector (FPD)가 설치된 gas chromatography (GC, HP-6890)를 이용하여 분석하였다. 이때 조업온도는 25 °C로 유지하고, 유입되는 황화수소의 농도는 500 ppm과 1,000 ppm으로 실험하였다.

제조된 침착활성탄에 침착된 탄산나트륨의 양을 정량적으로 분석하였다. 우선 침착섬유활성탄 및 침착입상활성탄을 100 μm 이하로 미세하게 분쇄한 후 시료 0.1 g과 질산 5 mL를 혼합하여 80 °C에서 30분간 가열한 뒤, 150 °C에서 겔(gel)상태로 될 때까지 끓여 나트륨 이온을 용출시켰다. 용출이 끝나면 증류수 50 mL를 넣고 여과하여 침착된 Na^+ 의 양을 원자흡광광도기(atomic absorption spectrometer, Perkin Elmer, Analyst 800)로 분석한 후 탄산나트륨의 양으로 환산하였다. 또한 침착활성탄의 BET 비표면적은 질소흡착(Micromeritics Co., GEMINI 2)으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 침착용액의 농도 및 BET 비표면적 변화

침착활성탄 제조 시 가장 중요시되는 침착용액 농도의 영향을 알아보기 위해 탄산나트륨 용액의 농도를 0 wt%부터 1, 3, 5, 7, 10 wt%로 변화시켜 침착하였다. 침착활성탄에 침착된 탄산나트륨의 양은 Figure 2(a)에 나타내었다. Figure 2(a)에서 보는 바와 같이 침착용액의 농도가 증가할수록 침착되는 탄산나트륨의 양도 증가하는 것을 볼 수 있으며, 침착섬유활성탄(IACF)이 침착입상활성탄(GIAC)에 비하여 탄산나트륨 침착량이 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 섬유활성탄이 입상활성탄에 비하여 높은 비표면적을 갖고 있기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 3 wt% 이상(즉, 3, 5, 7, 10 wt%)의 탄산나트륨 용액에서 제조한 침착활성탄의 탄산나트륨 침착량을 비교해 보면 그 값의 차이가 그다지 크지 않음을 알 수 있는데, 이는 일반적으로 침착용액의 농도가 높을수록 침착율은 증가하지만 3 wt% 이상의 농도에서는 활성탄의 미세기공(micropore)이 막히는 기공충전(pore filling)이 발생하여 추가적인 침착제의 흡착이 일어나지 않는 것으로 판단된다.

Figure 2(b)에는 침착용액의 농도변화에 따른 침착활성탄 비표면적의 변화를 표시하였다. 침착물질의 양이 증가할수록 IACF 및 GIAC의 비표면적이 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 Figure 2(a)에서 3 wt% 이상에서는 침착량의 증가폭이 완만해지는 결과와 같이 비표면적의 감소도 3 wt%

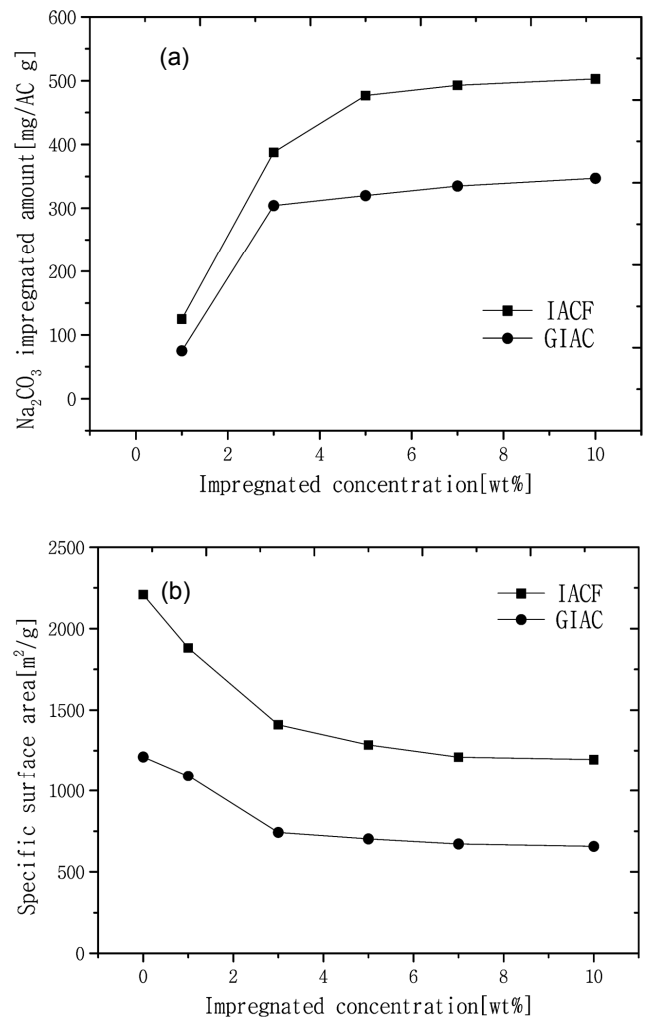


Figure 2. (a) Na_2CO_3 impregnated amount and (b) specific surface area changes with respect to impregnated concentration.

이상에서는 그다지 크게 일어나지 않았다. 상기의 실험결과를 기준으로 황화수소 흡착 실험 시 침착용액의 농도는 3%를 기준으로 하였다.

3.2. 담지시간의 영향 및 H₂S 흡착 결과

Figure 3은 침착활성탄 제조 시 담지시간의 영향을 알아본 결과이다. 탄산나트륨 침착용액 농도는 3 wt%로 고정하였으며, 제조한 IACF 및 GIAC에 침착된 탄산나트륨을 AA로 분석하였다. 그림에서 보는 바와 같이 IACF는 GIAC에 비하여 탄산나트륨 침착이 빠른 시간에 이루어지고 있으며, IACF는 3시간, GIAC는 6시간 침착 후에는 침착량이 거의 변화하지 않는 것으로 나타났다. 이것은 활성탄에 침착 물질이 침착되는 과정이 매우 빠르게 진행되어 일정한 담지시간, 즉 각각 3시간과 6시간 이상의 담지시간 이후에는 기공구조의 변화를 일으키긴 하지만 흡착능의 증가에는 아무런 영향을 주지 않는다는 Klein and Henning [12]의 연구와 일치한다. 따라서 IACF의 경우 침착활성탄을 제조하는데 3시간의 담지시간이면 충분한 것으로 판단된다.

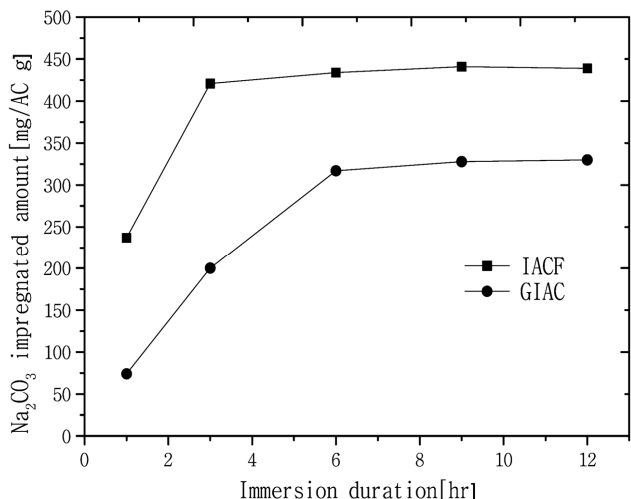


Figure 3. Na₂CO₃ impregnated amount with respect to immersion duration.

마지막으로 침착용액의 농도를 변화시키면서 제조한 IACF 및 GIAC의 H₂S 흡착능을 Figure 4에 나타내었다. 반응기에 유입되는 황화수소의 농도는 각각 500 ppm과 1,000 ppm으로 하였으며 온도는 25 °C에서 실시하였다. 그림에서 보는바와 같이 유입되는 황화수소의 농도에 따라 흡착량도 증가하고 있으며, IACF가 GIAC에 비해서 30% 정도 향상된 황화수소 흡착능을 보이는 것으로 나타났다. IACF 및 GIAC 모두 탄산나트륨 침착용액 농도 3 wt%까지 흡착능이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 일반활성탄에서 나타나는 물리적인 흡착보다는 침착된 탄산나트륨과 황화수소 간의 화학반응이 전체 흡착반응을 지배하기 때문인 것으로 사료된다. 또한, 3 wt% 이상의 탄산나트륨 용액에서 침착시킨 침착활성탄의 흡착능을 비교해 보면 Figure 2의 결과와 동일하게 흡착능이 크게 변하지 않는 것을 알 수 있다.

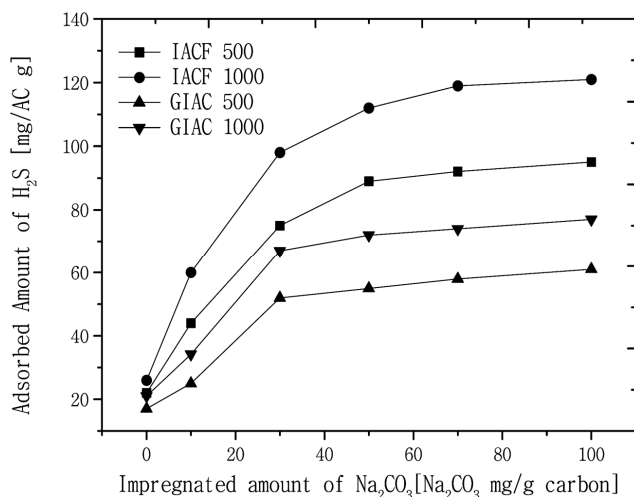


Figure 4. Adsorbed H₂S amount with respect to impregnated concentration.

4. 결론

탄산나트륨 침착섬유활성탄(IACF)을 제조하고 동일조건에서 제조한 탄산나트륨 침착입상활성탄(GIAC)과 황화수소 제거 성능을 비교, 분석한 후 그 활용가능성을 연구하였다. 탄산나트륨 침착 농도를 변화시키면서 실험한 결과, 침착용액의 농도가 증가할수록 침착되는 양도 증가하나 3 wt% 이상에서는 침착양에 변화가 없는 것으로 나타났다. 따라서 황화수소 제거를 위한 IACF의 제조 시 최적의 탄산나트륨 용액 농도는 3 wt%인 것으로 판단된다. IACF의 경우 GIAC에 비하여 담지시간이 2배 가까이 빠른 것으로 나타났으며, 황화수소 제거 효율도 30%이상 증가되었다. 최적의 담지시간은 3시간으로 판단된다.

감사

본 연구는 2015년도 부경대학교 자율창의 학술연구비의 지원으로 수행되었습니다.

References

- Jung, H. S., and Lee, S. H., "Direction of Sharing of Environment Basic Facilities Installation and Operation between the Governments," *Korea Environ. Technol. Res. Inst.*, Report **RE-01**, 1-80 (1995).
- Jung, K. C., "Industrial Poisoning Handbook," ShinKwang Publishing Co., Chap. 3 (1995).
- Huh, M., "Odor Control Technology and Estimation," *Korean J. Odor Res. Eng.*, **2**(1), 1-13 (2003).
- Ikeda, H., Asaba, H., and Takeuchi, Y., "Removal of H₂S, CH₃SH and (CH₃)₃N from Air by Use of Chemically Treated Activated Carbon," *J. Chem. Eng. Japan*, **21**(1), 91-97 (1988).
- Lee, J.-J., "Study on Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic for Adsorption of Quinoline Yellow by Granular Activated Carbon," *Clean Technol.*, **20**(1) 35-41 (2014).
- Tanada S., Boki K., Sakaguchi K., Kitakouji M., Matsumoto K., and Yamada Y., "Adsorption of Hydrogen Sulfide on N-containing Activated Carbon," *Chem. Pharm. Bull.*, **29**(6), 1736-1742 (1981).
- Lee, S., and Kim, D. J., "Odorous Gas Removal in Biofilter with Powdered Activated Carbon and Zeolite Coated Polyurethane Foam," *Clean Technol.*, **18**(2), 209-215 (2012).
- Kwon, S. Y., An, J. M., and Park, S. J., "Studies on the Treatment of Methylmercaptan by Using the Activated Carbon Fiber," *Proc. Symposium of Korean Soc. Environ. Health*, **10**, 309-310 (2013).
- Park, S. J., "Removal of Sulfur-containing Malodorous Mixed Gases by Activated Carbon Fiber," *Korean J. Odor Res. Eng.*, **12**(3), 135-142 (2013).
- Jo, W.-K., Hwang, E.-S., and Yang, S.-B., "Characteristics

- of Titanium Dioxide-Impregnated Fibrous Activated Carbon and Its Application for Odorous Pollutant,” *Clean Technol.*, **17**(1), 48-55 (2011).
11. Han, M. H., and Huh, M. W., “Characteristics of The Waste-water Treatment Processes for The Removal of Dyes in Aqueous Solution (2) - Ozonation or ACF Adsorption Treatment of Reactive Dyes,” *J. Korean SOC. Dyers Finishers*, **19**(3), 26-36 (2007).
 12. Klein, J., and Henning, K.-D., “Catalytic Oxidation of Hydrogen Sulfides on Activated Carbons,” *Fuel*, **63**(8), 1064-1067 (1984).