

K₂CO₃ 첨가에 따른 H₂S 제거용 무기계 흡착제의 흡착성능 영향에 관한 연구

장길남^{1,3}, 송영상¹, 홍지숙², 유영우², 황택성^{3,*}

¹(주)마디

34324 대전광역시 대덕구 신일동로 33번길 33

²한국화학연구원

34114 대전광역시 유성구 가정로 141

³충남대학교

34134 대전광역시 유성구 대학로 99

(2017년 3월 6일 접수; 2017년 4월 3일 수정본 접수; 2017년 4월 3일 채택)

Effect of K₂CO₃ Loading on the Adsorption Performance of Inorganic Adsorbent for H₂S Removal

Kil Nam Jang^{1,3}, Young Sang Song¹, Ji Sook Hong², Young-Woo You², and Taek Sung Hwang^{3,*}

¹MADI Co., Ltd.

33 Sinildong-ro 33beon-gil, Deadeok-gu, Daejeon, 34324, Korea

²Korea Research Institute of Chemical Technology

141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34114, Korea

³Chungnam National University

99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

(Received for review March 6, 2017; Revision received April 3, 2017; Accepted April 3, 2017)

요 약

본 연구는 악취가스 물질(바이오가스의 불순물)의 하나인 H₂S를 제거하기 위한 흡착제의 성능을 향상시키기 위해 수행하였다. 기본 담체로서 4가지 물질(Fe₂O₃, Ca(OH)₂, 분말 활성탄, Al(OH)₃)을 혼합 사용하여 pellet 형태의 흡착제를 제조하였다. 또한, 4가지 물질의 H₂S 흡착에 미치는 영향을 평가한 결과, Fe₂O₃와 분말활성탄은 H₂S 흡착성능이 각각 1.5, 2배로 증가하는 것으로 나타났으며 Ca(OH)₂와 Al(OH)₃는 H₂S 흡착성능에는 영향이 없는 것으로 나타났다. 또한 4가지 물질을 기본 혼합 담체로 한 후, 활성물질로 KI, KOH, K₂CO₃를 선정하여 각각 5 wt% 첨가한 후에 H₂S 흡착성능을 시험한 결과 K₂CO₃를 첨가한 흡착제가 가장 성능이 우수한 것으로 나타났다. 또한 K₂CO₃를 5 ~ 30 wt%까지 변화시키면서 흡착성능을 확인한 결과, K₂CO₃ 함량이 20 wt%까지는 함량과 비례하여 H₂S 흡착성능이 증가하는 것을 확인할 수 있었으나 30 wt%에서는 H₂S 흡착성능 급격히 떨어지는 것을 확인하였다. 또한 K₂CO₃ 첨가 함량에 따른 H₂S 흡착성능을 바탕으로 Thomas model을 이용하여 모델링을 실시한 결과에서도 K₂CO₃ 함량이 20 wt%까지는 실험값과 모사값이 잘 일치하고 있음을 보여주었다. 이러한 결과들을 바탕으로, 본 연구에서 확인된 활성물질의 종류와 활성물질의 함량을 흡착제 제조에 이용한다면 H₂S 흡착제의 흡착성능 개선뿐만 아니라 흡착제의 사용수명 증대를 기대할 수 있었다.

주제어 : 황화수소, 흡착제, 악취가스, 탄산칼륨, 바이오가스

Abstract : The goal of this paper was to improve the performance of the adsorbent to remove H₂S. Pellet type adsorbents were prepared by using four kinds of materials (Fe₂O₃, Ca(OH)₂, Activated carbon, Al(OH)₃) for use as a basic carrier. As the results of H₂S adsorption tests, Fe₂O₃ and Activated Carbon improved the adsorption performance of H₂S by 1.5 ~ 2 times, and Ca(OH)₂ and Al(OH)₃ showed no effect on H₂S adsorption performance. Four basic materials were as carriers, and 5 wt% of KI, KOH and K₂CO₃ were added on the carriers, respectively. As the results of H₂S adsorption tests, adsorbent containing K₂CO₃ showed the

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tshwang@cnu.ac.kr; Tel: +82-42-821-5687; Fax: +82-42-822-8995

doi: 10.7464/ksct.2017.23.3.286 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.

best performance. As a result of H₂S adsorption test with varying K₂CO₃ content from 5 to 30 wt%, it was confirmed that adsorption performance was increased up to 20 wt% of K₂CO₃ and adsorption performance decreased to 30 wt%. The H₂S adsorption performance was modeled by using Thomas model with varying K₂CO₃ contents and the results were used for the adsorption tower design. It was shown that the experimental values and the simulated values were in good agreement with the contents range of K₂CO₃ up to 20 wt%. Based on these results, it is expected that not only the adsorption performance of H₂S adsorbent is improved but also life time of the adsorbent is increased.

Keywords : H₂S, Adsorbent, Odor gas, K₂CO₃, Biogas

1. 서론

최근 산업화에 의해 온실가스의 대기 중 농도가 높아지고 있으며, 그로 인한 지구온난화가 심각한 문제로 대두되고 있다[1-3]. 이 중에서도 특히 바이오가스의 주성분인 메탄(CH₄)은 기후변화협약 관련기구인 IPCC에서 이산화탄소 대비 21배의 온실효과 유발 가스로 규정하고 있으며, 교토의정서에서는 각 국가별로 저감대책을 수립하여 이행할 것을 권고하고 있다[4].

바이오 가스는 음식물 쓰레기, 음폐수, 하수슬러지 및 가축 분뇨 등의 유기성 폐기물로 대표되는 바이오매스 자원의 혐기소화 과정에서 발생하는 가스이다[5]. 바이오가스 중의 메탄은 대기 중으로 방출 시 온실효과를 나타내는 대표적 가스 중에 하나이지만 대기로 방출되는 메탄을 포집하여 에너지원으로 사용할 경우 화석연료를 대체할 수 있는 재생에너지로써의 사용이 가능하며 온실가스 방출을 줄일 수 있다[6].

유기성 폐기물중 음식물 쓰레기와 매립에 의한 혐기발효는 중용한 대체에너지의 잠재성을 갖고 있지만 현재 혐기발효에 의해 발생하는 메탄가스는 현장에서 스티미에너지용으로 사용하고 있다. 그러나 바이오가스의 분리정제 후 얻어진 메탄가스는 이동장치가 가능하며 가정의 연료나 자동차용 연료로 폭넓게 사용할 수 있다. 이것은 이산화탄소, 황화수소 및 수증기 등을 분리정제한 후 에 얻어진 메탄가스를 실린더에 압축한 후에 사용이 가능하다. 만일 이와 같이 분리 농축된 바이오 가스는 열량이 높아서 CNG와 같이 자동차나 이동차에 적용한다면 잠재력을 클 것으로 생각된다. 그러므로 현재 바이오가스의 다양한 활용을 위해서는 바이오가스의 메탄가스 함량을 95% 이상 유지하는 것이 필수적이다[7].

그러나 바이오가스를 효율적이고 경제적인 활용을 위해서는 연료로 사용되는 주성분인 메탄 이외의 이산화탄소, 수분, 먼지, 황 화합물, 암모니아, 할로겐화합물, 실록세인 등의 불순물들은 전처리를 통해 반드시 제거해서 메탄의 순도를 높여서 사용해야 한다. 현재 이러한 불순물에 의해 장비의 손상이나 기능 고장으로 인해 유지보수가 빈번하게 발생하게 되어 발전효율이 저하됨으로써, 경제적인 면에서 경쟁력을 잃게 되어 바이오가스 자원화 사업의 타당성이 문제가 되고 있는 상황이다[8].

특히, H₂S 가스는 바이오매스뿐만 아니라 석유 및 천연가스 관련시설, 발전시설을 포함한 다양한 산업시설에서 발생되며, 독성과 부식성을 가지고 있어 주요한 대기오염물질로 인식되고 있다[9]. 이렇게 다양한 경로를 통해 발생하는 황화수

소(H₂S)는 강산으로 전환되어 기계장치에 부식으로 인해 치명적인 손상을 일으키며, 자원화 설비의 효율저하와 가동중지를 유발시키는 원인이 되고 있어 이를 제거하는 공정이 필요하다라는 인식이 증가되었다. 따라서, 바이오가스중의 H₂S를 제거하기 위해서 여러 가지 다양한 방법들이 제시되고 있는데, 이를 크게 나누면 습식탈황과 건식탈황으로 나눌 수 있다[10].

습식탈황에는 세정흡수법과 액상 철킬레이트 방식이 있다. 세정 흡수법은 바이오가스를 세정하는 방법이며 다량의 세정수가 발생하는 단점을 가지고 있다. 액상 철킬레이트 방식은 철킬레이트 용액과 바이오가스를 접촉시켜 고체황을 만들어 제거하는 방식이다. 이때 용액은 순환사용이 가능하며 일부 유실분 정도만 새로 투입하면 된다. 그러나 용액의 순환 및 생성된 고체의 회수등으로 인한 공정상의 문제를 야기할 수 있다.

건식탈황은 흡착제의 흡착특성을 이용하여 황성분을 제거하는 방식이다. 흡착법은 배수내 폐액을 처리할 필요가 없으며, 설치비가 저렴하고, 유지관리가 쉬우며 악취가스 제거에도 효과적이다. 그러나 흡착제의 주기적인 교체가 필수적이라는 단점이 있다. 건식 탈황제로 Fe₂O₃ 흡착제를 일반적으로 많이 사용되고 있으며, 흡착성능을 늘리기 위한 연구가 진행되어 왔다[10-12]. 그 일환의 하나로 H₂S는 극성 물질로서 활성탄의 물리흡착으로는 제거하기가 어렵기 때문에 활성탄을 산이나 염기성용액으로 표면을 처리하거나 KOH 등과 같은 물질을 첨착하여 흡착력을 증가시키는 연구등도 진행되어 왔다[13,14]. 일반적으로 흡착법은 흡수법에 비하여 재료의 부식, 흡수액 이송을 위한 동력비의 부담이 없어 상용화 공정에 많이 적용되고 있다[10,15].

본 연구는 H₂S 제거에 효율적인 담체물질에 대해 기초실험을 진행하였고, 이렇게 하여 얻어진 가장 효율적이라고 판단되는 담체물질에 추가적으로 활성물질을 첨가하여 H₂S 제거용 흡착제의 수명을 연장하여 사용주기 및 관리를 용이하게 하고자 하였다. 또한, 황화수소에 대한 흡착 모델식을 이용한 신테타의 적용을 통하여 궁극적으로는 황화수소 제거용 흡착탑 설계를 위한 기본 자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 흡착제 원료 및 흡착제 제조

본 연구에 사용한 흡착제는 모두 펠릿(pellet) 형태로 제조하여 사용되었다. 흡착제의 원료로는 Fe₂O₃(KANTO), Ca(OH)₂(SAMCHUN), Al(OH)₃(KC corporation), 분말활성탄(삼천리

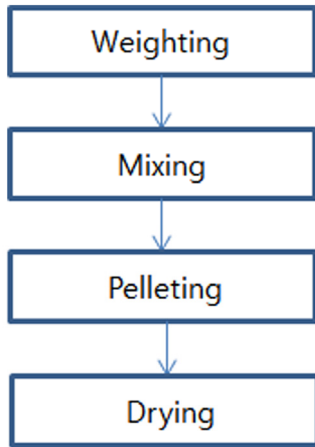


Figure 1. Manufacturing process of adsorbent.

활성탄과 펠렛(pellet) 성형을 위한 결합제로 벤토나이트(bentonite, KANTO)를 사용하였다. 여기에 흡착성능을 향상시키기 위한 활성성분으로는 K_2CO_3 (SAMCHUN), KOH (SAMCHUN), KI (SAMCHUN) 등을 각각 사용하였다.

본 실험에서 사용된 흡착제의 간단한 제조공정 흐름도를 Figure 1에 나타내었으며, 제조방법은 원료물질들을 저울(balance)을 이용하여 칭량한 후, 물질이 고르게 섞일 수 있도록 혼합(mixing)하였다. 잘 혼합된 흡착제는 펠렛 성형기를 이용하여 직경 1.6 mm의 크기의 원통형 펠렛으로 성형하였다. 성형이 완료된 후에는 100 °C 건조기(dry oven)에서 24시간 동안 건조를 하여 H_2S 흡착성능 시험에 사용하였다.

2.1.1. Fe_2O_3 , 분말 활성탄, $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$ 의 H_2S 흡착능 영향평가

본 실험에서 사용한 담체는 4종류의 물질과 이들을 성형하기 위한 결합제(binder)로 구성되었다. 즉, Fe_2O_3 30 wt%, $Ca(OH)_2$ 20 wt%, 분말활성탄 20 wt%, $Al(OH)_3$ 25 wt%과 결합제로 벤토나이트를 5 wt%를 혼합한 후, 직경 1.6 mm의 원통형 펠렛으로 성형하여 황화수소 흡착능 평가에 사용하였다.

또한, 담체에 사용된 기본 4가지 물질들 각각이 H_2S 흡착에 미치는 영향을 평가하기 위하여 3가지 물질을 고정한 후, 나머지 물질의 사용유무에 대한 H_2S 흡착능을 평가함으로써 그 물질이 H_2S 흡착능에 미치는 영향을 평가하였다.

2.1.2. 활성물질의 종류에 따른 H_2S 흡착능 영향 평가

4가지 물질을 혼합하여 제조한 기본 흡착제의 H_2S 흡착능 평가후에는, 활성물질의 첨가여부에 따른 흡착능 변화를 관찰하기 위해서 KOH, KI, K_2CO_3 을 이용하여 기본 흡착제 중량대비 5 wt%의 동일한 양을 각각 첨가하여 H_2S 흡착 성능 시험을 수행하였다.

2.1.3. K_2CO_3 함량 변화에 따른 H_2S 흡착능 영향 평가

활성물질중의 하나인 K_2CO_3 함량을 변화시키면서 H_2S 흡착성능 변화를 확인하였다. 이를 위해서 K_2CO_3 는 기본 흡착제 중량대비 5 ~ 30 wt%까지 변화시키면서 첨가하여 제조하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 실험 장치

H_2S 흡착성능 시험장치에 대한 간략한 모식도를 Figure 2에 나타내었다. H_2S 흡착성능 시험장치는 크게 가스 발생부, 수분 발생부와 흡착칼럼부로 나누어져 있다. 가스 발생부는 Air 또는 N_2 와 H_2S 가스를 잘 혼합하고 질량유량조절기(mass flow controller, MFC)를 통하여 농도를 조절할 수 있도록 하였으며, 수분 발생부는 증류수를 Air 또는 N_2 로 폭기(bubbling)하여 습도를 조절할 수 있도록 하였다. 흡착칼럼부는 내경이 26 mm인 유리(glass) 칼럼(column)을 사용하였다.

2.2.2. 시험 방법

H_2S 의 흡착성능 시험 조건은 Table 1에 나타내었다. H_2S 가스와 Air/ N_2 의 MFC를 이용하여 H_2S 농도를 200 ppm으로 일정하게 유지시켰고 총 유량은 $5 L min^{-1}$ 으로 유지시키면서 H_2S 흡착시험을 수행하였다. 온도와 상대습도의 경우도 Table

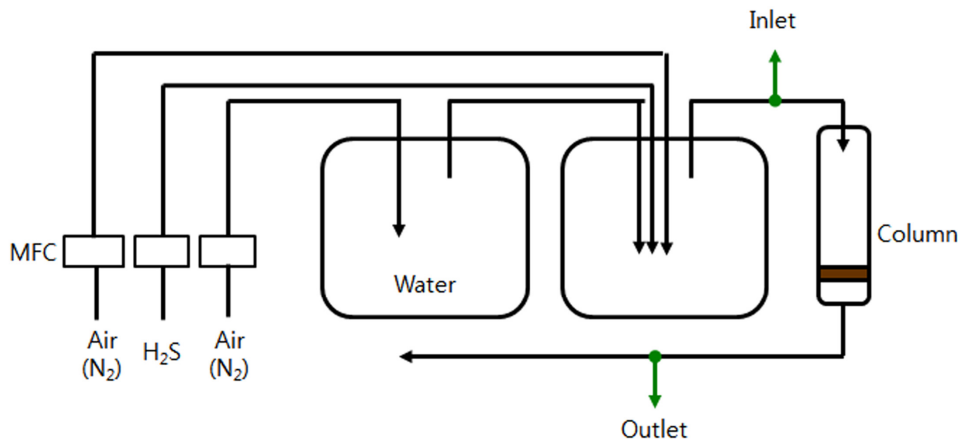


Figure 2. Schematic diagram of adsorption experimental apparatus.

Table 1. Test condition for H₂S adsorption performance test

| Items | Condition |
|------------------------------|-----------------------|
| Air/N ₂ flow rate | 5 L min ⁻¹ |
| Target gas | H ₂ S |
| Input Conc. | 200 ppm |
| Humidity | 50 ± 5% RH |
| Temperature | 25 ± 5 °C |
| Breakthrough Conc. | 20 ppm (90%) |
| Detection | Gastec, VRae |

1에 나타낸 것과 같이, 항온항습(25 °C, 50%)의 조건이 유지 되도록 하였다. 일정하게 유량과 농도가 유지된 H₂S 가스 200 ppm을 흡착칼럼에 통과시키면서 H₂S 가스가 파과 시간을 측정하였다. 이때 흡착칼럼안의 흡착제 충전량은 30 cc로 하여 시험을 수행하였다. H₂S 가스의 파과시간은 H₂S 유출 농도가 유입농도의 10%에 해당되는 시점을 기준으로 하였다. 즉, 제거효율(removal efficiency)이 90%인 지점을 기준으로 파과시간을 결정하였다. H₂S 가스의 유입 및 유출 농도의 확인은 검지관(Gastec)과 Analyzer(VRae)를 병행하여 사용하였다.

2.3. 모델링(modeling)

H₂S의 흡착 제거 거동에 대한 모델링은 Thomas model이 BDST (Bed Depth Service Time)모델에 비해 H₂S 흡착 모델에 적당한 모델인 것으로 보고된 바 있다[16]. 특히 이 연구에 의하면 흡착제 성분이 Fe₂O₃인 경우에 Thomas model이 잘 일치하는 것으로 보고되어 있다. 따라서 본 연구에서도 Fe₂O₃성분을 기본 흡착제의 주성분으로 사용하고 있으므로, Thomas model을 이용하여 H₂S 흡착거동에 대한 모델링을 수행하였다.

Thomas model의 식은 아래와 같으며, 다음과 같은 가정을 근거로 두고 있다.

- 1) 흡착공정에서 흡착평형은 Langmuir isotherms을 따르며, 축방향 분산이 없는 흡착 및 탈착의 2차 속도론을 따른다.
- 2) 흡착은 화학반응에 제한되지 않으며, 계면에서의 물질 전달에 의해 영향을 받는다[17-19].

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right) = \frac{k_m q_o m}{F} - k_{Th} C_o t \quad (1)$$

여기서,

- k_{Th} : Thomas rate constant (L mg⁻¹ min⁻¹)
- q_o : Maximum adsorption capacity (mg g⁻¹)
- m : Mass of adsorbent in the column (g)
- C_o : Feed H₂S concentration (mg L⁻¹)
- C_t : Effluent H₂S concentration (mg L⁻¹)
- F : Volumetric flow rate (L min⁻¹)
- t : Adsorption time (min)

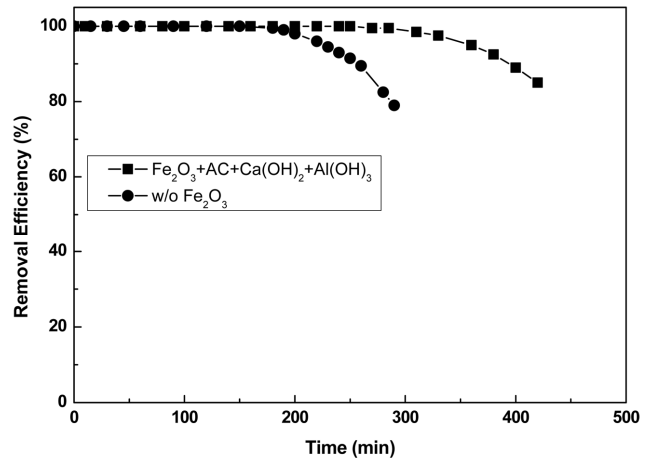


Figure 3. Adsorption breakthrough curve of H₂S according to use of Fe₂O₃.

3. 결과

3.1. Fe₂O₃, 분말 활성탄, Al(OH)₃, Ca(OH)₂의 H₂S 흡착능 영향평가

기본 담체에 사용된 4가지 물질이 황화수소 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해서, 4가지 물질중에 3가지 물질을 고정하고 흡착 영향을 파악하기 위한 나머지 하나의 물질 존재 유무에 따른 H₂S 제거 효율을 평가하였다. 첫 번째로, H₂S 흡착제로 많이 사용되고 있는 Fe₂O₃에 대한 흡착성능을 평가하였으며 이에 대한 결과는 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 보는바와 같이 Fe₂O₃가 존재함에 따라 성능이 향상되어 있는 것을 확인할 수 있다. 즉, 제거효율이 90%인 파과 시간을 기준으로 볼 때 흡착시간이 약 1.5배 이상 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Fe₂O₃가 H₂S 제거를 위한 흡착에 효과가 있다는 것을 의미하며 또한, 본 연구에서 제거 효율 평가를 위해 설정된 25 °C의 온도조건은 Fe₂O₃에 의한 황화수소 제거를 위한 적절한 조건이라고 판단되었다. 이러한 결과는, Fe₂O₃에 의한 H₂S 제거반응은 흡열반응이며 필요한 에너지를 제공하기 위해서는 온도는 최소 285 K가 요구되며, 298 ~ 323 K 온도조건이 최적이라고 보고된 다른 연구결과와 일치하는 경향을 보여주었다[10,11]. Fe₂O₃에 의한 H₂S 흡착 제거 메카니즘(mechanism)은 다음의 Equation (2), (3)과 같다.

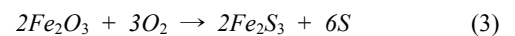
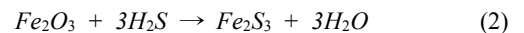


Figure 4는 Ca(OH)₂에 대한 H₂S 흡착성능에 대한 영향성을 그래프로 나타내었다. Figure 4에서 나타내었듯이, Ca(OH)₂의 사용여부는 H₂S 흡착성능에 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 확인되었다. 그러나, 바이오 가스의 경우에는 연료로 사용되기 위해서는 주성분인 메탄이외에도 황화합물들과 할

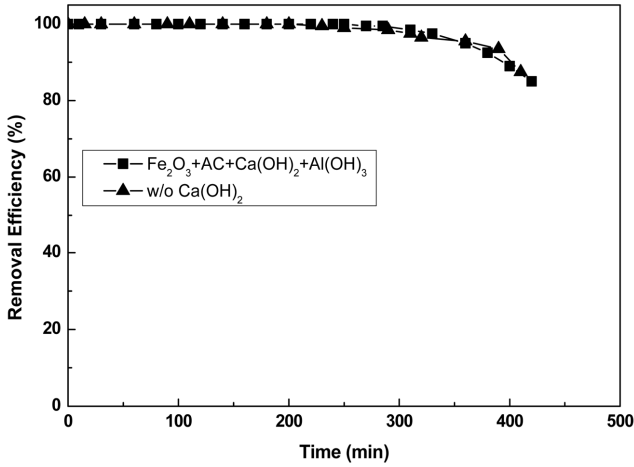


Figure 4. Adsorption breakthrough curve of H₂S according to use of Ca(OH)₂.

로겐 화합물들도 함께 존재한다[8]. 더욱이, 이러한 할로겐 화합물들을 제거하는 데에는 Ca(OH)₂가 흡착 성능이 우수한 것으로 보고되어 있다[20]. 따라서, 본 연구에서는 Ca(OH)₂는 H₂S의 제거를 위한 흡착능 향상에는 직접적으로 영향을 주지 않지만, 바이오 가스중에 존재하는 할로겐 화합물들의 제거가 H₂S 제거와 동시에 이루어지게 하기 위해서 Ca(OH)₂를 H₂S 제거용 흡착제 성분에 혼합 사용하는 것이 바람직하다고 판단되었다.

다음은, H₂S 제거 흡착제의 구성성분으로 분말 활성탄(Activated Carbon, AC)의 존재유무에 대한 영향성을 확인하였다. Figure 5에서 보는바와 같이 활성탄의 사용에 따라 H₂S 파과 시간이 120% 정도로 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 활성탄이 비표면적이 크기 때문에 van der waals 힘에 의해 물리 흡착이 가능하고, 활성탄에 관능기가 존재한다면 H₂S를 효과적으로 제거할 수 있다[14]. 이를 위해서 활성탄에 염기성 물질을 첨착하여 H₂S를 제거하는 연구들이 보고되어 있다[21,22]. Figure 5

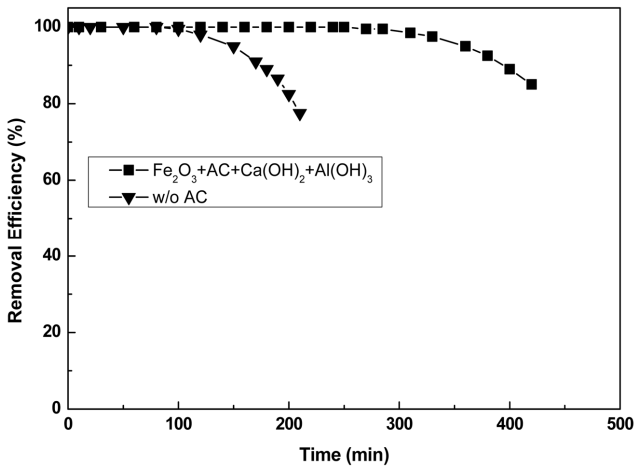


Figure 5. Adsorption breakthrough curve of H₂S according to use of Activated Carbon (Powder).

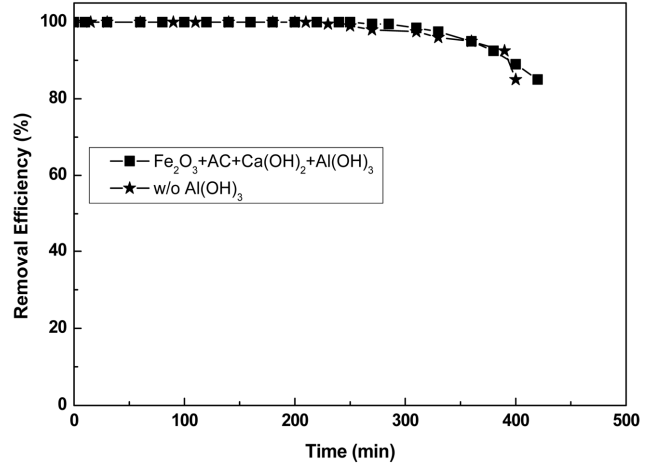


Figure 6. Adsorption breakthrough curve of H₂S according to use of Al(OH)₃.

에서 보여졌듯이, 본 연구에서 활성탄의 사용으로 황화수소의 파과시간이 크게 증가된 이유는 함께 혼합 성형된 성분, 즉 염기성물질의 존재로 인하여 증가한 것으로 판단된다.

H₂S 제거 흡착제의 담체로서 Al(OH)₃가 H₂S 흡착제 성능에 영향을 주는지 확인을 하였다. Figure 6에서 보는 바와 같이 Al(OH)₃는 H₂S 흡착성능에 크게 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 그러나, 실제 황화수소를 상용 pressure swing adsorption (PSA) 공정을 이용하여 처리할 경우에는 사용된 흡착제의 기공 특성에 영향을 받는다고 알려져 있다[23]. 따라서 본 연구에서는 PSA 공정 적용을 기대하고 기본 흡착담체에 Al(OH)₃ 성분을 혼합 사용하는 것이 적절하다고 판단하였다.

3.2. 활성물질의 종류에 따른 H₂S 흡착 영향성 실험

위에서 설명하였듯이, H₂S 흡착제를 구성하는 기본 4가지 물질에 대해서 각각 H₂S 흡착에 미치는 영향을 확인하였다. 그 결과로서, H₂S 흡착성능에 직접적으로 영향을 주는 물질로는 Fe₂O₃와 활성탄으로 나타났다. 그러나 Ca(OH)₂와 Al(OH)₃는 H₂S 흡착성능에는 영향을 주지 않는 것으로 나타났지만, 실제 바이오 가스중에 존재할 수 있는 할로겐 화합물들과 PSA 공정 적용 등을 예상하여 이들 4가지 물질을 모두 혼합하여 H₂S 흡착제의 기본 담체물질로서 선정을 하였다. 이렇게 선정된 혼합 기본 담체위에 활성물질을 담지하여 그 활성물질이 H₂S 제거에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. 이를 위하여, 활성물질로는 KI, KOH, K₂CO₃를 선정하였다. 각각의 활성물질들은 혼합 기본 담체의 중량대비 5%에 해당되는 동일한 양이 첨가되었으며, 이들 각각에 대한 H₂S 흡착성능을 확인하였다. 그 결과는 Figure 7에 보여지듯이, H₂S 흡착성능이 KI < KOH < K₂CO₃ 순으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 오히려 KI가 첨가한 경우는 어떠한 활성성분도 담지되지 않은 혼합 기본담체보다도 그 성능이 현저히 저하되는 현상이 나타났다. 즉, 오히려 KI는 그 성분을 첨가함으로써 H₂S의 흡착 제거를 방해하는 요인으로 작용하는 것을 알 수

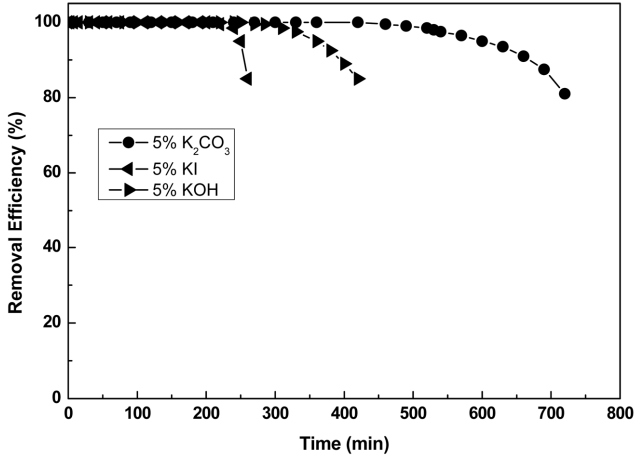
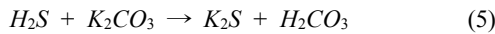
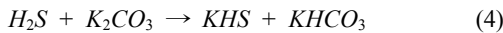


Figure 7. H₂S adsorption breakthrough curve for additive materials.

있었다. 그러나 K₂CO₃가 첨가된 경우에는 H₂S 파과시간을 약 70% 이상 증가시키는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 다음의 Equation (4), (5)에서 보듯이, H₂S와 K₂CO₃와의 화학적 흡착에 의하여 흡착성능이 우수하게 나타나는 것으로 판단되었다. 활성탄에 첨가된 K₂CO₃와 H₂S의 흡착반응은 다음과 같다 [14,24].



3.3. K₂CO₃ 함량 변화에 따른 H₂S 흡착 영향성 실험

3.2절에서 살펴보았듯이, 활성물질 KI, KOH, K₂CO₃의 첨가에 따른 H₂S 흡착성능 시험을 수행한 결과는 K₂CO₃가 가장 우수한 것으로 나타났다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 K₂CO₃의 함량변화에 따른 H₂S 흡착성능의 변화를 확인하였다. Figure 8은 K₂CO₃ 함량 변화에 따른 흡착성능을 나타내었다

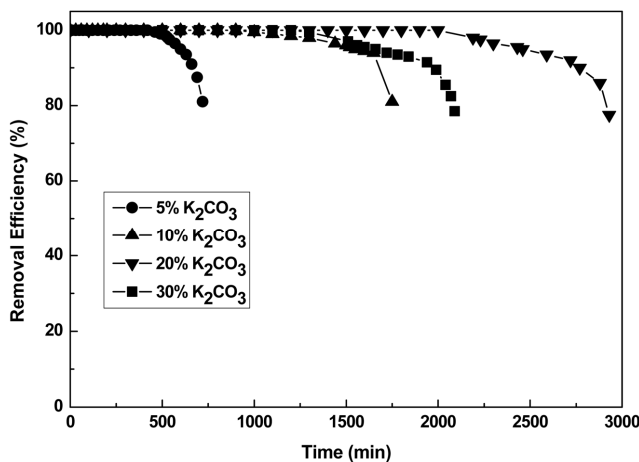


Figure 8. H₂S adsorption breakthrough curves for K₂CO₃ additive contents.

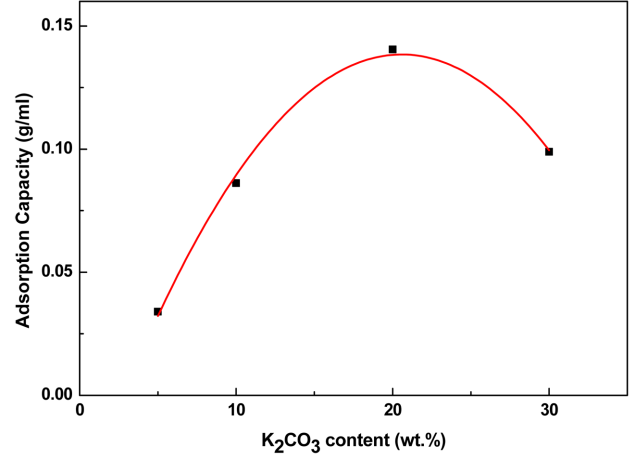


Figure 9. H₂S adsorption capacity for K₂CO₃ additive contents.

으며, K₂CO₃ 함량을 5 wt%에서 20 wt%까지 증가시킬수록 흡착성능이 향상되는 것을 알 수 있다. 특히, 20 wt% K₂CO₃ 경우에는 기본 혼합 담체만 사용한 경우보다 6.5배 파과시간이 연장된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 K₂CO₃ 함량을 30 wt%까지 증가시키면 오히려 H₂S 흡착성능이 감소되는 것으로 확인되었다. Figure 9에서는 K₂CO₃ 함량 변화에 따른 H₂S의 흡착량을 나타내었다. Y축의 H₂S 흡착량은 제거효율 90%로 기준으로 하여 파과시점을 정하였으며, 흡착제의 단위부피당 흡착제 존재하는 H₂S 흡착량을 의미한다. Figure 9에서 알 수 있듯이 최대 흡착량을 나타내는 위치는 K₂CO₃가 20 wt% 첨가된 경우이며, 이때 단위부피당 흡착량은 0.14 g-H₂S mL-Ads⁻¹로 계산되었다. 이러한 결과는 K₂CO₃를 소량 활성탄에 첨가하여 H₂S 제거실험을 수행한 기존의 연구결과와는 다소 상이하였다. 기존 연구결과에 의하면 K₂CO₃의 첨가비율을 0.25 ~ 2%까지 변화시키면서 수행하였으며, K₂CO₃의 첨가비율이 증가할수록 H₂S의 흡착량이 증대되는 것으로 나타나고 있으며, 특히 2%의 K₂CO₃를 첨가하였을 때 H₂S 흡착량이 약 35 mg g⁻¹으로 나타내고 있었다[14].

3.4. 모델링(Modeling)

본 연구에서는 첨가된 K₂CO₃ 함량별 파과실험 데이터를 피팅(fitting)하여 Thomas model의 파라미터(parameter)를 구하였으며, 파라미터 값을 Table 2에 나타내었으며, 이에 대한 모델링 결과는 Figure 10에 나타내었다.

Table 2. Thomas model parameters for H₂S adsorption by the content of K₂CO₃

| K ₂ CO ₃ (%) | k _{Th} (L mg ⁻¹ min ⁻¹) | q ₀ (mg g ⁻¹) | R ² |
|------------------------------------|---|--------------------------------------|----------------|
| 5 | 0.0451 | 41 | 0.981 |
| 10 | 0.0124 | 118 | 0.980 |
| 20 | 0.0099 | 175 | 0.956 |
| 30 | 0.0129 | 124 | 0.897 |

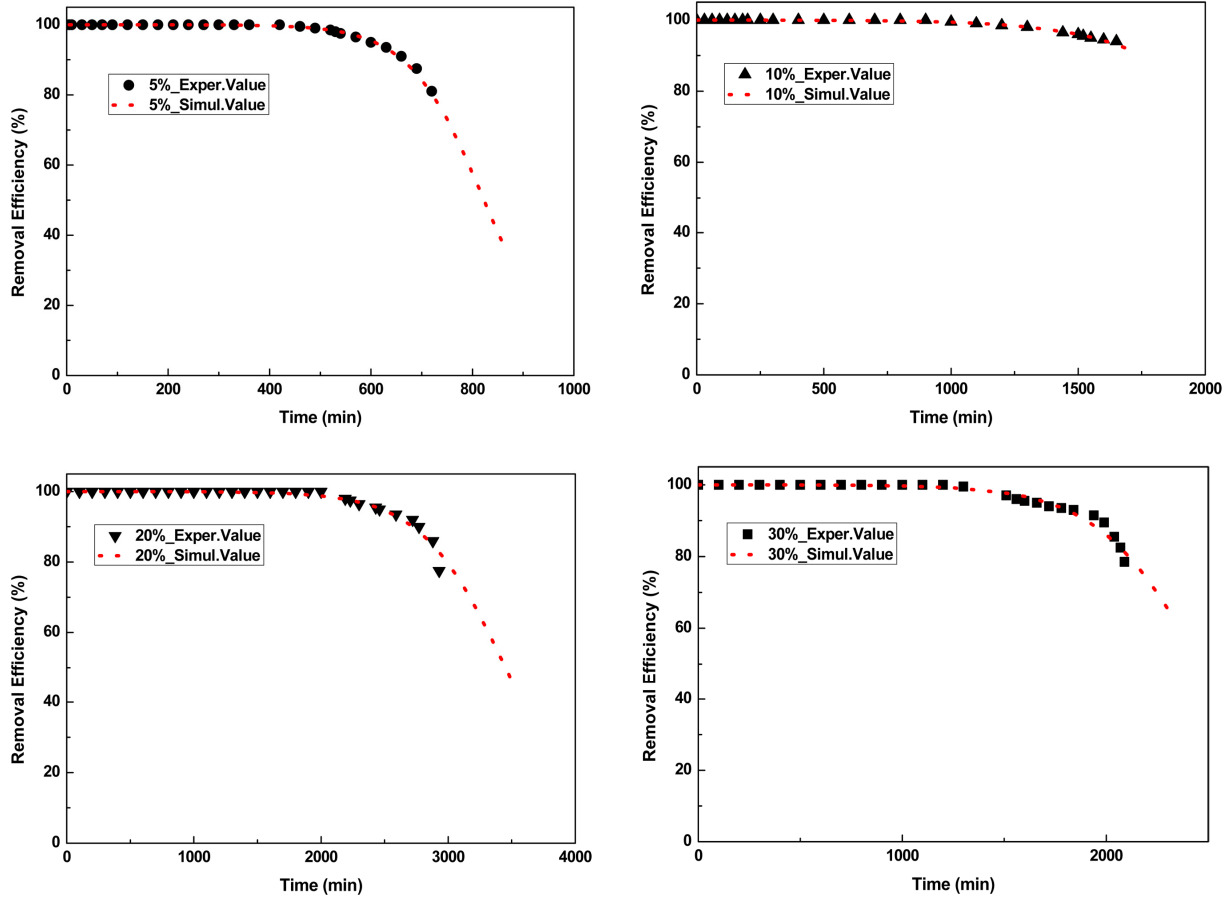


Figure 10. Comparison between experimental data and simulated data by Thomas model : (a) K₂CO₃-5 wt% (b) K₂CO₃-10 wt% (c) K₂CO₃-20 wt% (d) K₂CO₃-30 wt%.

Table 2에서 보는 보와 같이 K₂CO₃가 20 wt%일 때 흡착량을 나타내는 q₀ 값이 가장 높음을 알 수 있으며, 또한 20 wt%까지는 R²값이 모두 0.95 이상으로 대체적으로 실험값과 모사값이 유사한 것으로 판단되었다. 그러나 K₂CO₃의 함량이 30 wt%로 증가한 경우에는 R² 값이 0.897로 현저히 낮아진 것을 확인할 수 있다. 전체적으로 살펴보면, 실험값과 모사값 사이의 오차가 K₂CO₃의 함량이 증가할수록 커지는 것으로, 즉 R² 값이 계속적으로 감소하는 경향을 보여주었다. 또한, Figure 10에서도 볼 수 있듯이 제거효율이 90%지점인 파과시점(10% C₀)까지는 K₂CO₃의 함량과 관계없이 실험값과 모사값이 거의 유사하나, 파과시점 이후에는 실험값과 모사값의 차이가 K₂CO₃의 함량이 증가할수록 점점 커지는 것으로 확인되었다. 이는 K₂CO₃의 함량이 증가할수록 화학적 반응이 흡착에 미치는 영향이 커지기 때문이라 판단된다. 궁극적으로 이러한 모델링의 결과는 향후 황화수소 흡착탑 설계 및 운용시 중요한 기본 데이터로 유용하게 활용될 수 있을 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 H₂S 흡착 제거 성능을 증대시키기 위하여, 기본 담체로 4가지 물질을 혼합하여 제조하였다. 이를 위하

여 Fe₂O₃, Ca(OH)₂, 분말활성탄 및 Al(OH)₃의 존재 유무가 H₂S의 흡착 제거에 미치는 영향을 살펴본 결과, Fe₂O₃와 분말활성탄의 경우는 사용하지 않았을 때보다 사용한 경우가 각각 50%, 120% 씩 흡착성능이 향상되는 것을 확인하였다. 또한 Ca(OH)₂와 Al(OH)₃의 경우는 사용여부와 상관없이 H₂S 흡착성능에 영향을 주지 않지만, 바이오 가스중에 포함되어 있는 할로겐 화합물의 제거와 PSA 적용시 담체의 기공특성에 영향을 주는 것으로 판단되어 H₂S 제거용 흡착제 기본 담체의 혼합물질중의 성분들로 채택하여 제조에 사용하였다.

4가지 물질을 담체의 조성 성분으로 한 혼합 기본 담체위에 H₂S 제거 활성을 증가시키기 위한 물질로 KI, KOH, K₂CO₃를 사용하여 H₂S 제거 효율에 미치는 영향성을 확인한 결과, KI < KOH < K₂CO₃ 순으로 H₂S 흡착성능이 증가하는 것을 확인하였다. 또한, 제거 효율이 가장 우수한 활성성분인 K₂CO₃ 함량을 5 ~ 30 wt%까지 변화시키면서 H₂S 흡착성능을 확인한 결과는 K₂CO₃ 함량이 20 wt%까지는 함량에 비례하여 흡착성능은 증가하였고 특히 20 wt% K₂CO₃의 경우에는 활성 성분이 없는 기본 혼합 담체만 사용했을 경우보다 H₂S에 대한 파과시간이 6.5배 로 향상되는 결과를 보여주었다. 그러나 K₂CO₃의 함량이 30 wt%에서는 오히려 흡착성능이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들을 바탕으로, K₂CO₃

함량의 변화에 따른 H₂S 흡착거동에 대해서 Thomas model을 이용하여 모사한 결론으로는 20 wt% K₂CO₃ 이하에서는 실험값과 모사값이 잘 일치하는 경향을 보여주었으나, 30 wt% K₂CO₃ 경우에는 화학반응이 흡착에 미치는 영향이 커져 오차가 심해지는 현상이 보여지므로, K₂CO₃가 고함량(>30 wt%)일 경우에는 Thomas model의 적용이 어렵다고 판단되었다. 따라서 본 연구에서는 이러한 결과들을 바탕으로, H₂S 제거를 위한 흡착제의 수명 향상을 기대할 수 있었으며 향후 흡착제의 조성 종류 및 함량 변화 등에 후속 연구가 지속적으로 이루어진다면 향후 보다 개선된 흡착제를 얻을 수 있을 것이라 기대할 수 있었다.

사 사

이 연구는 2016년 충남대학교 자체연구(CNU 학술연구지원사업)에 의해 수행되었음.

References

- Kastenmeier, B., Matsuo, P., Oehrlein, G., and Langan, J., "Remote Plasma Etching of Silicon Nitride and Silicon Dioxide using NF₃/O₂ Gas Mixtures," *J. Vacuum Sci. and Technol.-Sect. A-Vacuum Surfaces and Films*, **16**, 2047-2056 (1998).
- Nakamura, S., Itano, M., Aoyama, H., Shibahara, K., Yokoyama, S., and Hirose, M., "Comparative studies of perfluorocarbon Alternative Gas Plasmas for Contact Hole Etch," *Japanese J. Appl. Phys.*, **42**, 5759 (2003).
- Mühle, J., Ganesan, A., Miller, B., Salameh, P., Harth, C., Grealley, B., Rigby, M., Porter, L., Steele, L., and Trudinger, C., "Perfluorocarbons in the Global Atmosphere: Tetrafluoromethane, Hexafluoroethane, and Octafluoropropane," *Atmos. Chem. and Phys.*, **10**, 5145-5164 (2010).
- Namgung, H. K., Yoon, C. N., and Song, "A Bioreactor for the Effective Removal of the Hydrogen Sulfide from Biogas," *J. H., J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **29**(6), 811-817 (2013).
- Osorio, A. F., and Torres, B. J. C., "Biogas Purification from Anaerobic Digestion in a Waste Water Treatment Plant for Biofuel Production," *Renew. Energy*, **34**, 2164-2171 (2009).
- Ministry of Knowledge Economy, "Study of Institutionalized Measures for the use of Alternative Gas LNG," (2009).
- Park, Y. G., and Yang, Y. S., "Resourcing of Methane in the Biogas Using Membrane Process," *Clean Technol.*, **20**(4), 406-414 (2014).
- Korea Environment Corporation, "Energy Technology of Biogas," (2011).
- Jeong, M. J., Lee, S. W., and Kim, D. K., "Adsorption of Hydrogen Sulfide on Surface Modified Activated Carbon using Ferric Nitrate," *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **31**(2), 173-180 (2015).
- Park, D. S., Lim, J. Y., Cho, Y. G., Song, S. J., and Kim, J. H., "A Study on Comparison on Adsorption Characteristics of Zeolite and DETOX for the Removal of H₂S," *J. Korea Acad.-Ind. Cooperat. Soc.*, **15**(7), 4675-4681 (2014).
- Antonio-Abdu Sami M., Magomnang, Prof. Eliseo P., and Villanueva, Ph.D. "Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas using Dry Desulfurization Systems" International Conference of Agricultural Environmental and Biological Sciences (AEBS-2014), April 24-25, 2014 Phuket (Thailand).
- Muhammad Rashed Al Mamun and Shuichi Torii, "Removal of Hydrogen Sulfide(H₂S) from Biogas Using Zero-Valent Iron," *J. Clean Energy Technol.*, **3**(6), 6 (2015).
- Choi, D. Y., Jang, S. C., Gong, G. T., Ahn, B. S., and Choi, D. K., "H₂S Adsorption Characteristics of KOH Impregnated Activated Carbons," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**(3), 280-285 (2006)
- Choo, H. S., Lau, L. C., Mohamed, A. R., and Lee, K. T., "Hydrogen Sulfide Adsorption by Alkaline Impregnated Coconut Shell Activated Carbon," *J. Eng. Sci. and Technol.*, **8**(6), 741-753 (2013).
- Steven, M. Z., "Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas using Cow-Manure Compost," Master of Science Thesis, Cornell University, USA (2003).
- Long, N. Q., and Loc, T. X., "Experimental and Modeling Study on Room-Temperature Removal of Hydrogen Sulfide using a Low-Cost Extruded Fe₂O₃-based Adsorbent," *Adsorption*, **22**, 397-408 (2016).
- Kundu, S., and Gupta, A. K., "As(III) Removal from Aqueous Medium in Fixed Bed Using Iron Oxide-Coated Cement (IOCC): Experimental and Modeling Studies," *Chem. Eng. J.*, **129**, 123-131 (2007).
- Thmoas, H. C., "Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System," *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1644-1666 (1944).
- Bharathi, K. S., Ramesh, S. K. P. T., "Fixed-bed Column Studies on Biosorption of Crystal Violet from Aqueous Solution by Citrus Lanarus Rind and Cyperus Rotundus," *Appl. Water Sci.*, **3**, 673-687 (2013).
- Allal, K. M., Dolinier, J.-C., and Martin, G., "Reaction Mechanism of Calcium Hydroxide with Gaseous Hydrogen Chloride," *Revue De L'Institut Francais Du Petrole*, **53**(6), (1998).
- Zulkefli, N. N., Masdar, M. S., Jahim, J., and Majlan, E. H., "Overview of H₂S Removal Technology from Biogas Production," *Int. J. Appl. Eng. Res.*, **11**(20), 10060-10066 (2016).
- Foad, A., Andrey, B., Bandosz, T. J., "Analysis of the Relationship between H₂S Removal Capacity and Surface Properties on Unimpregnated Activated Carbons," *Environ. Sci. and Technol.*, **24**(4), 686-692 (2000).
- Jun, I., Hiroyuki, T., Akinori, Y., Shunji, K., and Kazuo, H., "H₂S Removal and Enrichment from Off-Gas of Geo-Thermal Power Plant with using Pressure Swing Adsorption," Fundamentals of Adsorption, Conference of Fundamentals of Adsorption, 6th, Geins, Fr., May 24-28 (1998).
- Shioa, S.-J., "Preparing Activated Red Mud," GB 1398831 (1975).