

침출수 및 철킬레이트를 이용한 실규모 매립가스 내 황화수소 제거

박종훈^a, 김상현^{b†}

Hydrogen Sulfide Removal in Full-scale Landfill Gas Using Leachate and Chelated Iron

Jong-Hun Park^a, Sang-Hyoun Kim^{b†}

(Received: Jun. 10, 2019 / Revised: Jun. 24, 2019 / Accepted: Jun. 24, 2019)

ABSTRACT: H₂S is a detrimental impurity that must be removed for upgrading biogas to biomethane. This study investigates an economic method to mitigate H₂S content, combining scrubbing and aeration. The desulfurization experiments were performed in a laboratory apparatus using EDTA-Fe or landfill leachate as the catalyst and metered mixture of 50-52% (v/v) CH₄, 32-33% (v/v) CO₂ and 500-1,000 ppmv H₂S balanced by N₂ using the C city landfill gas. Dissolved iron concentration in the liquid medium significantly affected the oxidation efficiency of sulfide. Iron components in landfill leachate, which would be available in a biogas/landfill gas utilization facility, was compatible with an external iron chelate. More than 70% of H₂S was removed in a contact time of 9 seconds at iron levels at or over 28 mM. The scrubbing-aeration process would be a feasible and easy-to-operate technology for biogas purification.

Keywords: Aeration, Hydrogen sulfide, Iron chelate, Landfill gas

초 록: 황화수소는 매립가스 및 바이오가스 사용 전에 제거해야 하는 유해한 불순물이다. 본 연구에서는 공기 산화를 활용한 황화수소 저감 방법을 연구하였다. C시 매립장에서 발생하는 매립가스의 유량 조절이 가능한 실규모 황화수소 저감 장치를 운전하였다. 실험 결과, 세정액 내 용존 철 농도는 황화물 산화 효율에 유의한 영향을 미쳤다. 매립지 발생 침출수 내 철 성분은 매립가스 내 황화수소 제거를 위한 용도로 철킬레이트와 혼용할 수 있었다. 철 농도가 90 mM 이상인 경우 9 초 이내의 접촉 시간에서 83 % 이상의 H₂S가 제거되었다. 따라서 촉매 산화 흡착법은 매립가스 및 바이오가스 정제를 위한 용도로서 충분히 가치가 있는 것으로 판단되었다.

주제어: 폭기, 황화수소, 철킬레이트, 매립가스

^a 연세대학교 건설환경공학과 연구원(Researcher, School of Civil and Environmental Engineering, Yonsei University)

^b 연세대학교 건설환경공학과 교수(Professor, School of Civil and Environmental Engineering, Yonsei University)

† Corresponding author(e-mail: sanghkim@yonsei.ac.kr)

1. 서론

매립가스 및 바이오가스는 재생 가능한 에너지원으로 에너지 효율과 환경적 영향 측면에서 경쟁력 있는 대안이 될 수 있으나, 열에너지원, 발전 등 실질적인 사용을 위해서는 개질 공정이 필수적이다¹⁾. 매립가스 및 바이오가스 내 황화수소(H_2S)는 배관, 압축기, 가스 저장 탱크 등에서 부식의 원인이 되며, 연소하였을 경우 이산화황(SO_2)과 황산(H_2SO_4)으로 전환되어 연소 장비에 심각한 손상을 유발하여 이에 대한 제거 방안이 필요하다²⁾. 황화수소 제거를 위해 습식 및 건식 탈황법, 생물학적 분해법, 막 분리법 등 다양한 기술이 개발되었다³⁻⁶⁾. 습식 탈황법은 다양한 반응 매커니즘에 의해 H_2S 가 수산화나트륨($NaOH$), 염화철(III)($FeCl_3$) 및 수산화철(III)($Fe(OH)_3$) 용액과 같은 세정액에 화학적으로 흡수되는 원리를 가진 방법이다. 타 습식 탈황법에 비해 세정액으로서 철 킬레이트 용액을 사용하는 방법은 H_2S 에서 황 원소의 직접적인 변환이 가능하며 이를 회수하여 부가 가치를 창출할 수 있으며, 반응 속도가 매우 빠르다는 장점을 가지고 있다^{7,8)}.

본 연구에서는 C시 매립장에서 발생하는 매립가스를 대상으로 철킬레이트 용액을 세정액으로, 습식 탈황법을 활용한 바이오가스 내 황화수소 저장 실증 시설을 운전하였다. 세정액 내 철 농도에 따른 황화수소 제거율을 평가하였으며, 추가로 철 성분을 포함하고 있는 매립지 침출수를 세정액으로 활용할 수 있는 가능성을 고찰하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. H_2S 제거탑 설치

실규모 탈황장치는 크게 포집조 및 폭기조로 나누어져 있다. D 1,380mm, H 3,500mm의 크기를 지닌 칼럼 형태의 포집조는 세정액과 바이오가스의 원활한 접촉을 위해 분사량을 18.75 L/min으로 고정하였으며 유입유량의 경우 2.5 또는 5 m³/min으로 조절할 수 있다. 포집조 상단에 황화수소 용해도 극대화를

위해 고압 충돌 분무를 통해 미립자 형태의 액체 형성을 유도하였으며 하단에 황화수소가 포함된 매립가스를 효율적으로 분사하기 위해 swirler를 설치하여 체공거리를 증대하였다. 상단에서 분무된 미립자 형태의 액체와 하단에서 분사된 유입 황화수소가 포집조 내에서 산화하여 황화수소가 저장된 매립가스는 포집조 상단에 위치한 가스 유출구를 통해 배출되며 액체는 포집조 하단에 침전되어 수위계에 의해 on/off 되는 이송펌프 관로를 따라 폭기조 상단에 배출된다. 폭기조의 경우 환원된 세정액의 산화를 위해 충분한 체류시간을 확보할 수 있는 유효부피 2,250 L의 직사각형 수조를 사용하였으며, 폭기조 하단에는 산기관을 각각 설치하여 폭기조 전체에 균일한 양의 공기를 공급할 수 있도록 하였다. 실규모 탈황장치의 설계를 Fig. 1에 정리하였다.

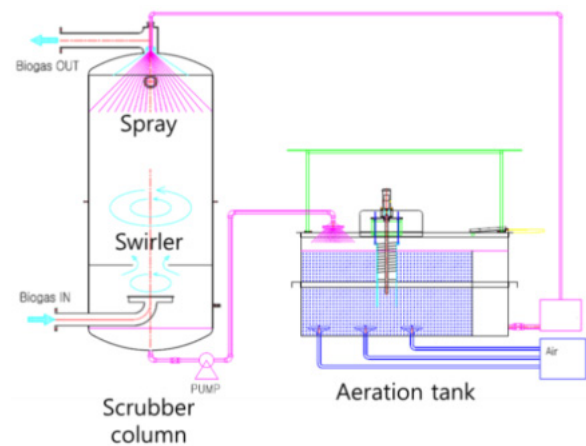
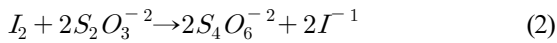


Fig. 1. Schematic diagram of hydrogen sulfide removal utilizing leachate and fe-chelate.

2.2. 실험 재료 및 H_2S 제거능 평가

킬레이트의 경우 Clewat $Fe_3H_2O(EDTA \cdot Fe \cdot Na \cdot 3H_2O)$ 를 사용하였으며, 시약은 (주)대명케미칼에서 구매하였다. 매립가스 조성 및 pH 등 탈황 효율에 영향을 줄 수 있는 인자들을 모니터링 하였다. pH, DO, ORP 측정의 경우 휴대용 다기능 수질측정기 (HI-9828, HANNA)를 사용하여 동시에 측정하였으며, 매립가스의 조성 및 황화수소 농도 측정의 경우 휴대용 바이오 가스 측정기(Biogas 5000, E&instrument)를 사용하였다. 황화수소 물질 수지의 경우 다음과 같

은 방법으로 수립하였다. 세정액에 용해된 황화염을 정량 측정하기 위해 Standard methods(1998, 20th Edition)의 Iodometric method에 따라 고찰하였다⁹⁾. 세정액 내 존재하는 황화이온은 Iodine 시약과 반응하여 (1) 식과 같은 산화환원반응을 일으킨다. 수용액 속에 남아 있는 I₂ 성분을 (2) 식과 같은 반응을 통해 thiosulfate solution를 이용(역적정)하여 황화이온을 정량화 하였다. 적정 후 Starch solution을 투입하여 잔류 I₂를 확인하였다.



황화수소가 산화된 형태인 sulfate, thiosulfate 이온의 경우 Thromofisher Scientific사의 DionexTM ICS-5000⁺ Hybrid HPIC system을 사용하여 측정하였다. 이 때 칼럼은 DionexTM IonPacTM As18 Column을 사용하였다. 용해된 Fe-chelate는 산화 반응이 일어남에 따라 그 양이 점차 감소할 것으로 예상되어, 용액 내 잔여 Fe-chelate의 정량 측정을 위해 Standard methods (1998, 20th Edition)의 phenanthroline method에 따라 고찰하였다. 수용액 속 Fe²⁺은 Humas Fe(+2) Kit를 활용, 1, 10-phenanthroline chelate와 반응하여 붉은색을 띠는 착화물을 형성하게 되고, 이를 510 nm 파장에서 분석하는 원리로 정량화 하였다. 측정 장비로는 Spectrophotometer (HS-3300, Humas)를 사용하였다.

2.3. 실험 조건

황화수소 제거 실험 조건은 다음과 같다. 1) 철킬레이트를 단독으로 사용하였을 때 2) 침출수와 철킬레이트를 혼합하였을 때의 탈황 성능을 평가하였으

며, NaOH 또는 Na₂CO₃를 혼합할 때의 pH 변화 속도를 평가하였다.

3. 실험 결과 및 토의

3.1. 매립지 발생 매립가스 조성

매립지에서 발생하는 매립가스의 조성은 Table 1과 같으며, 전반적으로 하절기에 높은 황화수소 농도를 보였으며 동절기로 계절이 바뀌에 따라 농도 또한 감소하여 후반기에는 유입 매립가스 내 황화수소 농도가 절반 수준에 머물렀다.

3.2. pH 조절 영향 평가 결과

pH 조절없이 포집-폭기반응을 연속적으로 수행하였을 때의 조성 변화를 관찰하는 실험을 실시하였다. 초기 매립가스 내 H₂S의 농도는 약 1,000 ppm로 측정되었으며, 유입 유량은 5 m³/min으로 고정하였다. 폭기조에 수온 23.6°C, pH 7.51, DO 4.83 ppm의 조성을 가진 지하수를 채운 후 18.75 L/min의 용액을 포집조에서 분사하였다. 유출 매립가스의 농도 및 pH 변화를 Fig. 2에 도시하였다. 실험 결과, 포집 과정에서 pH는 순차적으로 감소하였으며, 1.5시간 후 pH는 6.72까지 감소하여 그 경향을 유지하였다. 한편, 지하수에 황화염이 축적되며 포집효율은 점차 감소하여 1.5시간에서 24.5%였던 황화수소 제거효율이 2시간 후 18.3%까지 감소하여 pH를 조절하지 않았을 때의 황화수소 제거 효율은 상당히 낮은 것으로 나타났다¹⁰⁾.

NaOH 또는 Na₂CO₃가 용해되어 높은 pH를 지닌 세정액이 폭기조에서 포집조로 이송되었을 때 조성 변화 및 황화수소가 포집된 지하수를 폭기시켰을때

Table 1. Landfill Gas Composition in C City Landfill Site

Item	Unit	Range
CH ₄	%	50 ~ 52
CO ₂		32 ~ 33
O ₂		0.5 ~ 1
Balance		13 ~ 17
H ₂ S	ppm	500 ~ 1,000

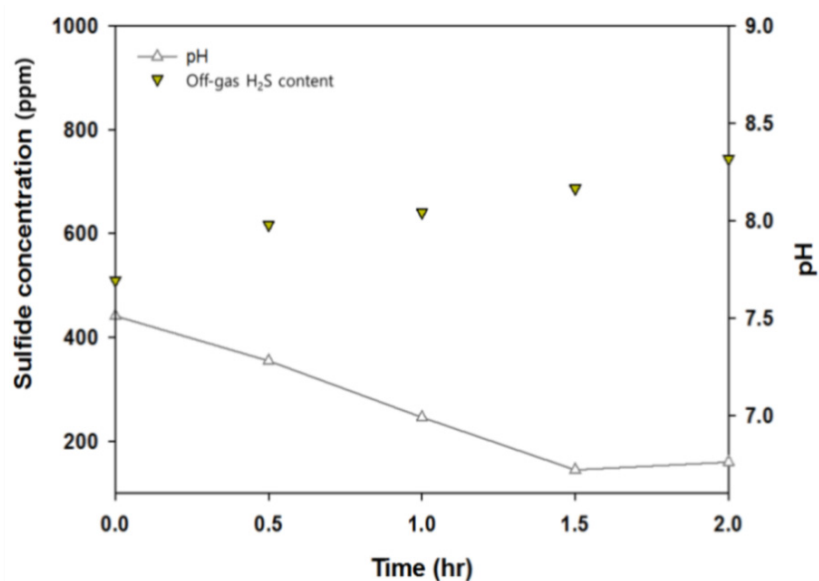


Fig. 2. Distribution of outlet hydrogen sulphide concentration without pH control.

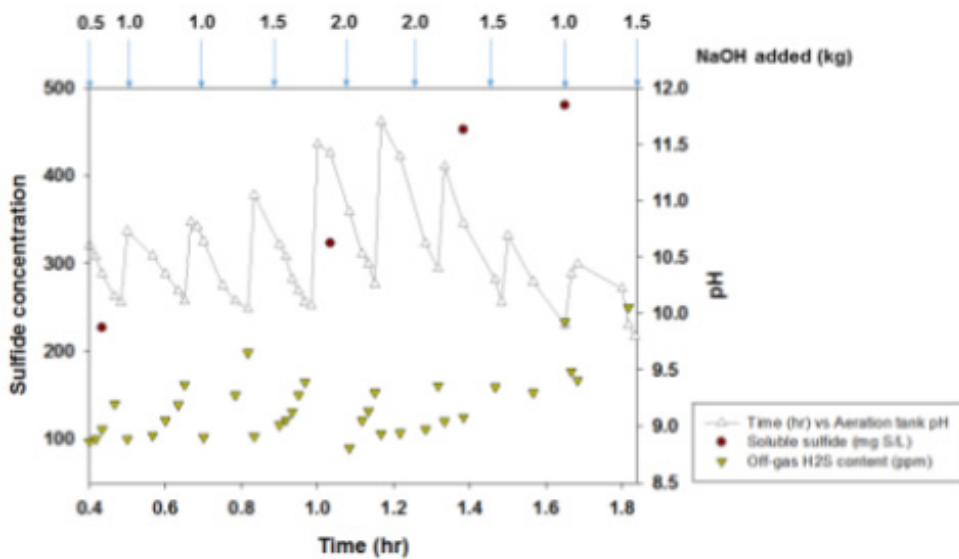


Fig. 3. Behavior of outlet hydrogen sulphide concentration during controlled pH by intermittent mixing of NaOH.

의 조성 변화를 관찰하였다¹¹⁾. 포집 과정에서 pH의 거동 및 황화수소 포집율의 상관성을 모니터링 하기 위해 폭기조에 침출수 또는 철킬레이트의 용해 없이 NaOH 또는 Na₂CO₃ 단일물질을 용해하여 pH 11로 조절, 포집조에서 분사하였다. NaOH를 세정액으로 사용한 경우 유출 매립가스 내 H₂S의 농도는 약 600 ppm을 유지하여 40%의 제거율을 보여주었으며, pH의 경우 11에서 7.83로 감소하였으며 DO

는 0 ppm으로 전량 소모되었다. 포집이 진행되며 급격히 낮아지는 pH를 조절하기 위해 NaOH를 지속적으로 투입하여 pH가 10 ~ 11을 유지하였음에도 불구하고, 시간이 지날수록 유출 황화수소 농도는 증가함을 알 수 있었다. 또한 포집조에서 폭기조로 이송되는 포집수의 경우, 초기에는 급격히 낮아졌던 pH가 시간이 지날수록 감소폭이 완만해지는 것을 알 수 있었다. 이는 황화염의 산화가 빠르게 진행되

지 않아 수중의 sulfide 농도가 증가하여 이로 인해 황화수소 포집 효율이 감소한 것으로 판단된다¹²⁾. 실험 시작 80분 경과 후 pH가 11.3임에도 불구하고 유출 황화수소 농도는 120 ppm으로 나타났으며 용존 황화염은 400 mg/L를 초과하는 것으로 나타났다. 따라서 황화수소 포집의 저해를 일으키는 용존 황화염의 농도는 400 mg/L라고 판단하였다.

반면, 동일 pH 동일 유속으로 탈황실험을 수행한 Na₂CO₃의 경우 포집 과정에서 45 ~ 50 ppm의 매립가스 내 H₂S 농도를 보여주어 93%를 상회하는 제거율을 보여주었다. pH의 경우 11에서 9로 감소하였으며 용존 산소는 4.5 ppm으로 나타났다.

따라서 황화수소 포집 효율을 높이기 위해 세정액 내 용존 황화염의 산화가 필수적임을 확인하였으며 간헐적인 pH 조절을 위한 시약은 Na₂CO₃가 NaOH에 비해 우수함을 확인할 수 있었다.

3.3. 철킬레이트를 용해한 세정액 사용시 황화수소 포집 효율

수중 황화염의 빠른 산화를 위해 다양한 농도의 철킬레이트를 용해하여 연속포집 실험을 수행하였으며, 그에 따른 포집능을 고찰하였다. 철킬레이트가 완충제로서도 작용함에 따라¹³⁾ 연속순환 실험을 수행하는 과정에서 NaOH 또는 Na₂CO₃의 추가 주입

은 하지 않았다. 황화수소 포집 효율을 Table 2와 같이 정리하였다.

철킬레이트 농도가 증가함에 따라 황화수소 최대 포집율이 증가하나 그 증가폭이 선형적이지는 않아 매립가스 처리량, 매립가스 내 황화수소 함량, 황화수소 제거 후 매립가스 활용처, 철킬레이트 약품 비용 등을 고려한 최적 농도 도출이 필요한 것으로 나타났다. 매립가스 유입유량 2.5 m³/min에서는 철킬레이트 농도 0.014 M 이상에서 70% 이상의 최대 포집율이 관찰되었는데 비해, 5.0 m³/min에서는 이와 유사한 최대 포집율을 얻기 위해서는 철킬레이트 농도 0.028 M 이상이 필요하였다. 이는 제작된 포집조의 크기에 비해 빠른 유속의 매립가스가 유입되어 분사되는 세정액과의 혼합이 불안정하게 일어나 포집율이 낮아진 것으로 판단된다.

3.4. 침출수 및 철킬레이트를 혼합한 세정액 사용시 황화수소 포집 효율

C 매립장 침출수 내 높은 농도의 철 성분이 함유된 것에 착안하여 침출수를 세정액으로 활용할 수 있는 가능성을 고찰하기위해 침출수 및 철킬레이트를 혼합한 세정액을 황화수소 포집 공정에 활용하였으며, 그 결과를 Table 3과 같이 정리하였다.

매립지에서 발생하는 침출수의 성상은 계절 및

Table 2. Capability of Hydrogen Sulfide Capture in Continuous Circulation Operation Using Iron Chelating Solvent.

Biogas inflow rate (m ³ /min)	Fe-chelate (M)	Inlet H ₂ S (ppm)	Initial pH	pH range during operation	Outlet H ₂ S (ppm)	Removal efficiency (%)
2.5	0.09	938	8.45	7.83 ~ 8.03	160 ~ 210	83
5	0.028	700	8.29	7.63 ~ 7.74	213 ~ 400	70
2.5	0.014	810	7.92	7.87 ~ 7.95	235 ~ 255	71
5	0.014	810	8.04	8.02 ~ 8.04	485 ~ 503	38

Table 3. Hydrogen Sulfide Collection Efficiency in Continuous Operation with Leachate and Iron Chelate.

Biogas inflow rate (m ³ /min)	Fe-chelate (M)	Fe concentration in leachate (M)	Inlet H ₂ S (ppm)	Initial pH	pH range during operation	Outlet H ₂ S (ppm)	Removal efficiency (%)
2.5	0	0.0011	911	9.01	8.12 ~ 8.4	617 ~ 744	32
2.5	0.005			8.12	8.12 ~ 8.18	490 ~ 579	46
5.0	0	0.0003	560 ~ 600	7.67	7.60 ~ 7.70	540 ~ 550	10
	0.0109			7.99	7.99 ~ 8.40	360 ~ 365	35
	0.0163			8.40	8.40 ~ 8.50	270 ~ 280	55
	0.0207			8.40	8.40 ~ 8.50	190 ~ 200	66

매립지 환경에 따라 유동적이므로 침출수만을 이용하여 연속포집에 사용하는 것은 안정적인 처리 효율을 얻을 수 없었다. 한편, 매립가스 유입 유량이 증가함에 따라 포집율은 감소하여 포집조 내 매립가스와 세정액의 원활한 접촉시간 확보가 황화수소 제거율 향상에 중요한 요소임을 알 수 있었다.

4. 결론

매립지에서 발생하는 매립가스 내 황화수소를 제거하기 위해 철킬레이트 용해 세정액을 분사하는 습식탈황 실증장치를 제작·운전하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 세정액으로 NaOH나 Na₂CO₃를 단독사용하는 경우 연속적인 황화수소 포집을 위해 지속적으로 약품을 공급해야 하는 단점이 존재하였다.
2. 세정액 농도, 분사노즐 위치, 폭기조 폭기용량 최적화 등을 통해 90mM 철킬레이트 사용시 포집효율 83%를 도출하였으며 안정적인 연속 순환 포집이 이루어졌다.
3. 철 성분을 함유한 침출수를 세정액으로 활용할 수 있었으며, 침출수의 성상에 따라 유동적으로 철킬레이트의 추가적인 혼합량을 도출할 수 있을 것으로 판단된다.

References

- 1 P. Jaramillo, H.S. Matthews, "Landfill-gas-to-energy projects: Analysis of net private and social benefits", *Environ. Sci. Technol.*, 39, pp. 7365~7373. (2005).
- 2 S. Rasi, J.Läntelä, J. Rintala, "Trace compounds affecting biogas energy utilisation-A review", *Energy Convers. Manage.*, 52, pp. 3369~3375. (2011).
- 3 G.M. Deshmukh, A. Shete, D.M. Pawar, "Oxidative absorption of hydrogen sulfide using an iron-chelate based process: chelate degradation", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 88, pp. 432~436. (2013).
- 4 X. Zhang, Y. Tang, S. Qu, J. Da, Z. Hao, "H₂S-Selective catalytic oxidation: catalysts and processes", *ACS Catal.*, 5, pp. 1053~1067. (2015).
- 5 I. Díaz, S.I. Pérez, E.M. Ferrero, M. Fdz-Polanco, "Effect of oxygen dosing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters", *Bioresour. Technol.*, 102, pp. 3768~3775. (2011).
- 6 A.D. Wiheeb, I.K. Shamsudin, M.A. Ahmad, M.N. Murat, J. Kim, M.R. Othman, "Present technologies for hydrogen sulfide removal from gaseous mixtures", *Rev. Chem. Eng.*, 29, pp. 449~470. (2013).
- 7 E. Ryckebosch, M. Drouillon, H. Vervaeren, "Techniques for transformation of biogas to biomethane", *Biomass Bioenerg.*, 35, pp. 1633~1645. (2011).
- 8 D. McManus, A.E. Martell, "The evolution, chemistry and applications of chelated iron hydrogen sulfide removal and oxidation processes", *J. Mol. Catal. A Chem.* 117, pp. 289~297. (1997).
- 9 APHA standard methods for the examination of water and wastewater, APHA/AWWA/WEF, Washington D.C, (2005).
- 10 J. Krischan, A. Makaruk, M. Harasek, "Design and scale-up of an oxidative scrubbing process for the selective removal of hydrogen sulfide from biogas", *J. Hazard Mater.*, 215-216, pp. 49~56. (2012).
- 11 M. Miltner, A. Makaruk, J. Krischan, M. Harasek, "Chemical-oxidative scrubbing or the removal of hydrogen sulphide from raw biogas: potentials and economics", *Water Sci. Technol.*, 66, pp. 1354~1360. (2012).
- 12 D. McManus, A.E. Martell, "The evolution, chemistry and applications of chelated iron hydrogen sulfide removal and oxidation processes", *J. Mol. Catal. A Chem.*, 117, pp. 289~297. (1997).
- 13 C.F. Petre, S. Piche, A. Normandin, F. Larachi, "Advances in chemical oxidation of total reduced sulfur from kraft mills atmospheric effluents", *Int. J. Chem. React. Eng.*, 5, pp. 1~32. (2007).