

황화수소(H₂S) 흡착을 위한 금속산화물 기반 흡착제의 활성물질 최적화 및 입상형 흡착제 제조에 대한 연구

최성열 · 한동희 · 김성수^{*,†}

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과
(2019년 5월 29일 접수, 2019년 6월 13일 심사, 2019년 7월 3일 채택)

A Study on the Optimization of Active Material and Preparation of Granular Adsorbent of Metal Oxide-based Adsorbent for Adsorption of Hydrogen Sulfide (H₂S)

Sung Yeol Choi, Dong Hee Han, and Sung Su Kim^{*,†}

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 154-42 gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

*Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 154-42 gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

(Received May 29, 2019; Revised June 13, 2019; Accepted July 3, 2019)

초 록

본 연구에서는 각종 산업시설에서 발생하는 H₂S를 처리하기 위하여 금속산화물 기반의 흡착제의 활성물질 최적화 및 입상형 흡착제 제조에 관한 연구를 진행하였다. 적용되는 흡착제는 금속산화물 중 높은 물리화학적 안정성과 비교적 큰 비표면적을 가지는 TiO₂를 이용하여 활성물질의 종류와 함량을 다르게 제조하였다. 이러한 흡착제의 물리화학적 특성과 흡착성능과의 상관관계를 확인한 결과 활성금속 중 대표적인 알칼리 물질인 KI를 첨착한 흡착제의 흡착성능이 가장 우수하였으며, 함량과 흡착성능의 관계는 비례하지 않고 volcano plot을 나타냈다. XRD, SEM, BET 분석을 통해 특정 함량 이상부터 활성물질이 표면에 노출됨을 확인하였으며, 비표면적은 40~100 m²/g, 기공의 부피는 0.1~0.3 cm³/g의 기공 특성을 가질 때 흡착성능이 가장 우수한 것으로 판단하였다. 실 공정 적용을 위해 흡착제를 입상형으로 성형 또는 세라믹 지지체에 코팅을 진행하였으며, 성형보다는 세라믹 지지체에 흡착제를 코팅하였을 때 우수한 흡착성능을 나타내는 것으로 확인하였다.

Abstract

In this study, the optimization of active materials and the preparation of particulate adsorbents for the application of metal oxide-based adsorbents for the treatment of H₂S, an air pollutant and odorant, occurred in various industrial facilities were investigated. The adsorbents were prepared by using TiO₂, which has a high physicochemical stability and relatively high specific surface area among metal oxides and also by different kinds and contents of active materials. The correlation between the physicochemical property and adsorption performance of the adsorbents confirmed that the adsorbent containing KI, which is a typical alkali metal among the active metals, showed the highest adsorption performance. The relationship between the contents and the adsorption performance was non-proportional, but a volcano plot. From XRD, SEM and BET analyses, it was confirmed that the active material was exposed to the surface above a certain amount and also the adsorption performance was the best when the specific surface area and pore volume were 40~100 m²/g and 0.1~0.3 cm³/g, respectively. For practical application, the adsorbent was granulated or coated on a ceramic support. It was also confirmed that the adsorbent showed high adsorption performance when the adsorbent was coated on the ceramic rather than that of the granulated support.

Keywords: H₂S (hydrogen sulfide), Metal oxide, Coating, Adsorbent, Odor

1. 서 론

전 세계적으로 산업이 발달함에 따라 다양한 환경오염문제가 발생되었으며, 그중 악취문제는 환경기초시설과 산업장에서 근무하는 근로자와 인근 주민에게 직접적인 피해를 가하는 원인이 되고 있다[1]. 악취는 기본적인 특성상 다양한 물질에 의해서 발생하는 감각공해로

† Corresponding Author: Kyonggi University,
Department of Environmental Energy Engineering, 154-42 gwanggyosanro,
Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9741 e-mail: sskim@kyonggi.ac.kr

써 개인마다 느끼는 정도의 차이가 있는 것이 특징이지만 극미량에서도 감지되는 특성을 가지고 있다. 국가에서 규제하는 22가지의 악취 유발물질 중 황화수소(H₂S)는 계란 썩는 냄새가 나는 무색의 유독한 기체로써 인체의 위장이나 폐에 흡수되어 질식, 폐 질환, 신경중추마비 등을 발생시킬 수 있다[2]. 황화수소는 주로 자연적으로 미생물의 대사과정에서 에너지원으로 사용되면서 환원되어 발생되거나, 석유정제공정을 포함한 다양한 화학공정에서 부산물로써 발생한다. 위와 같이 황화수소는 배출원이 다양할 뿐만 아니라 발생하는 농도 또한 넓은 범위로 발생하는 실정이다[3-7].

일반적으로 각종 환경 기초시설에서 발생하는 H₂S를 처리하기 위해 습식처리법 또는 건식처리법을 적용하고 있다. 습식처리법의 경우, 폐수가 발생하고, 공정의 설계와 운영이 어렵다는 단점이 있다[8]. 따라서 습식법에 비하여 재료의 부식, 흡수액 이송을 위한 동력비의 부담이 없고, 제거능력이 우수한 건식처리법이 상용화 공정에 다수 적용되고 있다. 건식처리법 중 흡착법의 경우 흡착 성능의 한계로 인한 흡착제의 주기적인 교체가 필수적이라는 점에서 이를 극복 가능한 흡착제의 연구가 필요한 실정이다[9]. 활성탄의 경우 탄소구조를 통한 물리적 흡착을 이용하기 때문에 고온에서 노출될 경우 기공구조의 파괴 및 회분 증가로 인한 기공 폐쇄로 흡착 성능이 급격하게 감소한다고 알려져 있다[10,11]. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 재생이 가능하고 고온에서도 흡착 성능이 발휘되는 무기흡착제에 대한 연구가 진행되어왔다. 특히 금속산화물(ZnO, TiO₂, CuO, MnO, Fe₂O₃, CaO)을 이용한 황화수소 흡착에 관한 연구가 다수 진행되었다[12,13]. 이러한 금속산화물 중 TiO₂는 재생 가능할 뿐만 아니라 화학적 활성물질에 의한 화학적 흡착에 기인하기 때문에 고온에서의 흡착 성능에 우수한 장점이 있다고 보고되고 있다[7]. 그러나 고온에서의 뛰어난 흡착 성능에도 불구하고 상온에서 낮은 흡착 성능을 보이며, 분말형태의 흡착제는 폐기 또는 재생 처리 과정에서 유실될 가능성이 크므로 무기 흡착제의 실 공정 적용을 위한 입상형 흡착제 제조방법에 관한 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 TiO₂를 기반으로 하여 상온에서의 흡착 성능을 증진시키기 위해 활성물질을 선정하고 적정 함량을 확인하고자 하였다. 또한 제조된 흡착제를 실 공정에서 적용하기 위해 입상형으로 성형 또는 코팅하여 흡착 성능을 비교하고, 제조 가능성을 판단하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 대상 시료 및 흡착제 제조 방법

본 연구에 사용된 흡착제는 TiO₂계 흡착제로써 황화수소 흡착 활성물질로 잘 알려진 알칼리 물질인 KI, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, NaOH (Samchun Co.)를 증류수에 녹여 교반 후 상용화된 금속산화물 지지체인 TiO₂ (G5, Millenium Co.) 분말과 교반시켜 rotary vacuum evaporator를 이용하여 65 °C에서 수분을 증발시킨 다음, 공기 분위기 하에 사각 소성로에서 10 °C/min의 승온속도로 400 °C, 4 hr 열처리하여 최종적으로 흡착제를 얻었다. 제조된 분말형 흡착제는 분쇄 후 40~50 mesh 사이 크기로 sieving하여 성능을 평가하였다. 입상형 흡착제의 경우 성형 또는 코팅방법을 이용하였으며, 성형은 고분자와 용매가 균일하게 혼합된 고분자 용액이 비용매와 만났을 때, 고분자 용액에 함유된 용매가 확산과 대류에 의해 다량의 미세한 기공이 형성되어 흡착 성능의 증진에 큰 도움을 주는 비용매상전이유도법(NIPS)[14]을 이용하여 제조하였으며, 고분자 용액에 세라믹 물질 또는 흡착제 분말을



Figure 1. Pellet type metal oxide based adsorbent.

혼합하여 펠렛 형태로 압출 후 고온(1,200 °C)으로 열처리 하여 성형하였다. 제조된 입상형 흡착제는 Figure 1에 나타내었으며, 흡착제의 크기는 두께 2 mm, 길이 8~10 mm로 선정하였으며, 제조된 흡착제를 선정할 조건에 맞게 선별하여 사용하였다. 코팅은 상용 세라믹 지지체에 코팅하여 제조하였으며, 흡착제 분말을 바인더와 교반한 용액에 기공막힘을 최소화하기 위해 10 wt.%로 dip 코팅법을 이용하여 제조하였다.

2.2. 흡착제 특성 분석

제조된 흡착제의 비표면적과 세공크기 분포 및 부피를 확인하기 위해 BET (Brunauer Emmett Teller, BELSORP-max, BEL Japan Inc.) 분석을 수행하였다. 흡착제 표면에 N₂를 흡착시켜 흡착된 질소가스의 양을 측정하여 BET식으로 계산하여 비표면적을 계산하였고, 기공 크기 분포는 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)법에 의해 계산하였다. 또한 제조된 흡착제의 표면상태 및 기공구조를 확인하고 평가하기 위해 FE-SEM (field emission scanning electron microscope, S-4800, Hitachi Co.) 분석을 수행하였다. 제조된 흡착제의 결정구조를 분석하고 물질의 표면 결정화도를 평가하기 위해 XRD (X-ray diffraction, MiniFlex2, Rigaku Co.) 분석을 수행하였다. Radiation source로는 Cu K α ($\lambda = 1.5056 \text{ \AA}$)가 사용되었으며, 2θ 는 20~80°의 범위에서 6 °/min의 주사속도에 의하여 측정되었다.

2.3. 실험장치 및 방법

제조한 흡착제의 흡착 성능 평가를 위한 실험 장치는 크게 가스주입부분, 흡착반응부분 그리고 흡착 후 가스농도 분석부분으로 구성되어 있으며 이전 선행연구[15]의 장치구성과 동일한 조건에서 진행하였다(Figure 2). 제조된 흡착제는 흡착제층을 고정하기 위해 quartz wool 위에 충전하였다. 반응기에 공급되는 가스는 N₂, O₂, H₂S의 각 실린더로부터 mass flow controller (MFC, MKS Co.)를 통하여 주입하였으며, 또한, 수분의 공급은 N₂가 bubbler를 통해 수분이 함유된 가스가 반응기에 주입되는 형태를 이용하였으며, 이때 공급되는 양을 일정하게 하기 위하여 이중 jacket 형태의 bubbler 외부에 circulator를 이용하여 일정 온도의 물을 순환시켰다. 반응기의 온도는 고정층 상부에 장착된 K-type의 열전대와 PID 온도제어기(PID Controller, Nova Co.)를

Table 1. Experimental Condition in a Fixed Bed Reactor

Conditions		Values
Particle size (μm)		359
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)		25
Inlet gas conc. (N_2 balance)	O_2 (%)	21
	H_2S (ppm)	20
adsorbent loadings (g)		0.03~0.33
Total flow (cc/min)		500

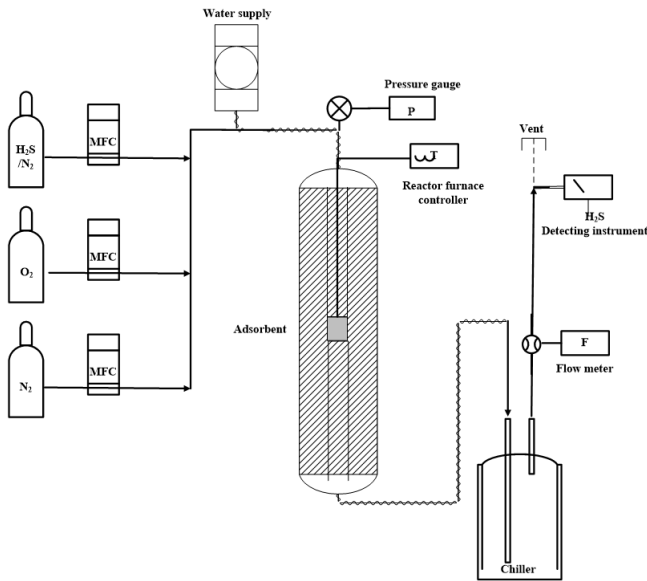


Figure 2. Schematic diagram of H_2S adsorption test reactor.

이용하여 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 조절하였으며, 반응 후 가스는 분석기로 유입되기 전 chiller를 통해 수분을 완전히 제거하였다. 반응기 후단의 H_2S 의 농도는 Honeywell Co.의 Multirae multi-gas monitor 기기를 이용하여 연속적으로 H_2S 농도 값을 측정 및 저장하였으며, 흡착반응 실험 조건을 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 흡착제의 성능은 반응 시간에 따른 황화수소 제거 성능 또는 단위 흡착제 무게당 흡착질의 무게($\text{g H}_2\text{S}/\text{g}$ 흡착제)로 나타내어 각 흡착제 간 성능을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학적 활성화 첨착물질 종류에 따른 영향

본 연구에서는 표면 활성화 물질로 이온화 경향이 높아 H_2S 흡착 성능이 우수한 것으로 판단되는 알칼리 금속(1족), 알칼리 토금속(2족) 물질 중 Na, Mg, K, Ca 물질을 이용하였다. 각 활성물질을 코팅한 흡착제의 성능 평가 결과를 Figure 3에 나타냈다. 20 %K/ TiO_2 의 경우 약 0.013 g/g의 비흡착량을 나타내며 0.02 g/g의 비흡착량을 나타낸 20 %Na/ TiO_2 소재에 비해 6배 이상의 우수한 성능을 나타내는 것을 확인하였다. 이는 Klein 등[16]의 연구결과에 의하면 활성물질로써의 KI는 반응속도를 증가시킬 뿐만 아니라 황산으로의 형성 또한 억제시켜 성능이 증진된다는 연구결과와 부합하며, 황화수소 흡착을 위한 금속산화물 활성물질로 적용 가능할 것으로 판단된다.

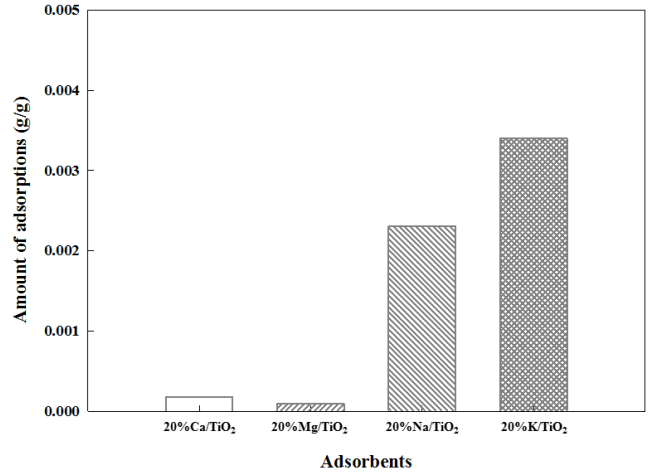


Figure 3. Effect of the active metal materials on adsorption amount of H_2S (g/g) for impregnated TiO_2 adsorbents (Experimental condition: H_2S = 20 ppm, O_2 = 21%, R.H = 50~60%, adsorbent loadings = 0.1 g).

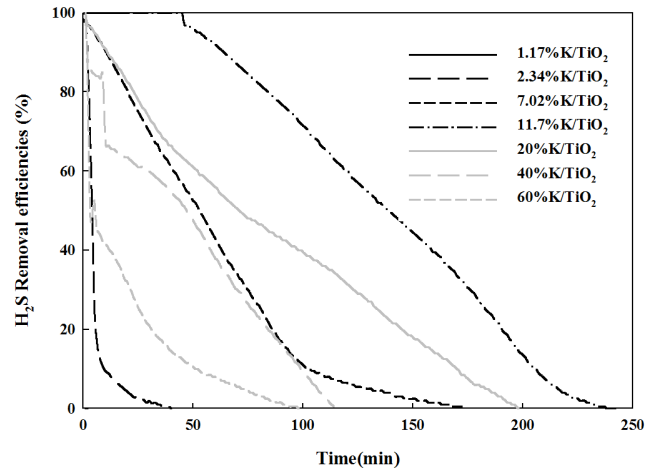


Figure 4. Adsorption curves of H_2S by various content of potassium impregnated TiO_2 adsorbents (Experiment 19. A. Orendorz, A. Brodyanski, J. Lösch, L. H. Bai, Z. H. Chen, Y. K. Le, C. Ziegler, and H. Gnaser, Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO_2 films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Surf. Sci.*, 601, 4390-4394 (2007). ntl condition: H_2S = 20 ppm, O_2 = 21%, R.H = 50~60%, adsorbent loadings = 0.1 g).

3.2. 화학적 활성화 첨착물질 함량에 따른 영향

본 연구에서는 상기 결과를 통해 KI를 이용하여 흡착제를 제조할 경우 흡착 성능이 급격하게 증진될 수 있음을 확인하였으며, 이와 같은 활성물질의 첨착량을 최적화하고자 흡착제 내 K의 함량별로 흡착제를 제조하고 H_2S 의 흡착 성능을 각각 평가하고자 하였다. KI 첨착량을 K 이온 기준 1.17~60 wt.%로 달리하여 제조한 금속산화물 흡착제를 대상으로 하여 반응가스 조건에서 흡착반응을 진행하였으며, 반응 시간에 따른 H_2S 의 제거 성능 측정 결과를 Figure 4에 나타내었다. 비교실험 결과, 활성물질의 함량과 흡착 성능 간 비례관계는 성립하지 않았으며, 극히 낮은 함량(1.17 wt.%)을 첨착하여 제조한 흡착제는 흡착이 진행되지 않았으며, 2.34, 40, 60 wt.%와 같이 낮거나 높은 함량인 경우 흡착 성능이 빠르게 감소되어 효과가 진행되었음을 확인하였다.

Table 2. BET Analysis Results of Different K/TiO₂ Adsorbents

K content (%)	BET (m ² /g)	Mean pore size (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
0	220.13	7.41	0.41
2.34	141.88	9.89	0.35
7.02	92.27	11.36	0.26
11.7	66.96	11.90	0.20
20	43.82	13.00	0.14
40	19.10	13.71	0.05
60	13.73	12.81	0.06

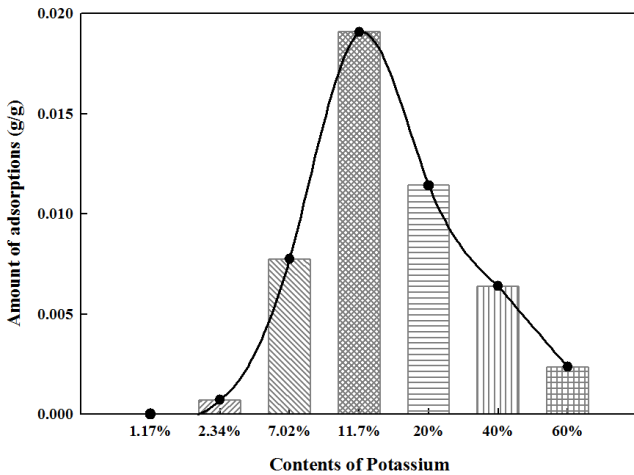


Figure 5. Effect of the content of potassium on adsorption amount of H₂S (g/g) for impregnated TiO₂ adsorbents (Experimental condition: H₂S = 20 ppm, O₂ = 21%, RH = 50~60%, adsorbent loadings = 0.1 g).

흡착제의 객관적인 지표로서의 평가를 위해 각 흡착제별 흡착 성능을 흡착량(g/g)으로 표현하였으며, 결과를 Figure 5에 나타내었다. 비교결과 흡착제의 흡착량과 K 이온 함량과의 상관관계는 volcano plot 형태를 띠며, 특정 함량(11.7%)에서 가장 우수한 흡착 성능을 나타냄을 확인하였다.

기존 문헌에 따르면 활성물질의 증가는 활성점의 증가로 반응성을 증가시키지만, 그 함량이 높을 경우 활성물질 간 소결현상에 의해 기공이 감소되어, 적정 함량이 존재한다고 보고하고 있다[17]. 또한 Jim 등에 의하면 흡착제 제조에 사용된 알칼리 물질 중 NaOH 함량 증가에 따른 결정 성장에 따라 기공의 폐쇄를 유발한다고 보고하였다[18]. 선행연구와 같이 활성물질 함량에 따른 흡착제의 기공 특성이 흡착 성능에 미치는 영향을 평가하기 위하여 BET 분석을 수행하였다. 흡착제의 기공 특성의 경우 Table 2와 같이 K 함량 증가에 따른 비표면적이 감소하였으며, 기공부피 또한 감소하는 경향을 나타냈다. 또한 함량에 따른 흡착제 기공크기 분포는 Figure 6에 나타내었다. 비교결과 기공의 분포 형태는 유사하며, 주로 10 nm 내외의 크기로 존재함을 확인하지만, 대체적으로 함량이 증가함에 따라 기공부피가 감소하고, 작은 크기의 세공구조가 사라짐을 확인하였다.

특정 함량에서 흡착 성능이 우수한 원인을 확인하기 위해 시약급 KI, TiO₂와 흡착제의 XRD 분석을 수행하였고, 결과를 Figure 7에 나타냈다. 비교결과 낮은 함량에 해당하는 2.34, 7.02%의 K가 침착된 흡착제는 KI가 나타내는 peak가 형성되지 않았으며, 주로 지지체인 anatase

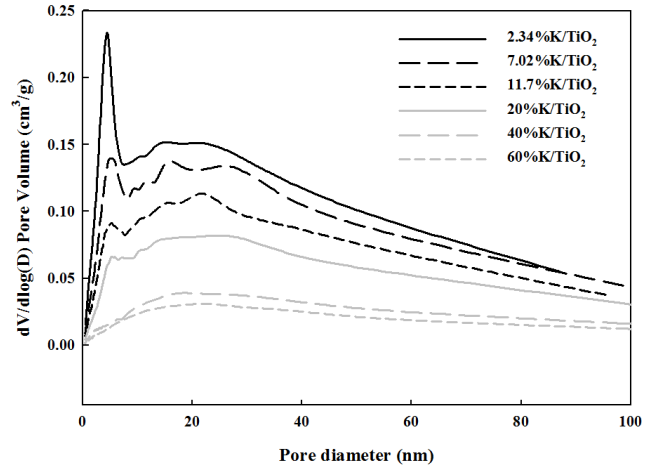


Figure 6. Pore size distributions of different K/TiO₂ adsorbents.

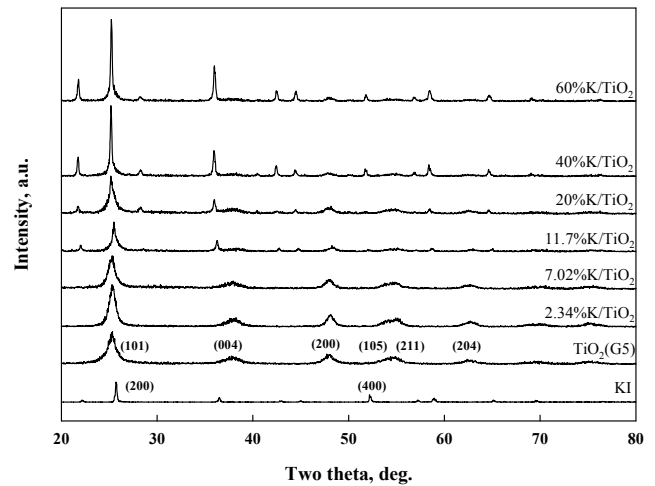


Figure 7. XRD patterns of K/TiO₂ adsorbents.

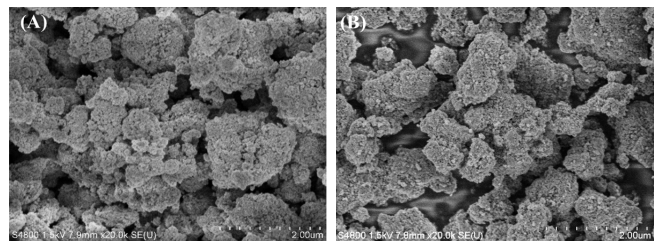


Figure 8. SEM images of K/TiO₂ adsorbents surface. (A) TiO₂, (B) 11.7 %K/TiO₂.

구조의 TiO₂에서 나타나는 peak ($2\theta = 25.55^\circ$)를 나타냈다. 그러나 11.7% 이상으로 K를 침착한 흡착제에서부터 표면에 KI 물질이 노출됨을 확인하였다. 또한 흡착제의 침착 전후 표면 SEM 분석결과 Figure 8과 같이 KI 입자가 고르게 분포되어 있어, 화학흡착을 위한 흡착점을 제공하는 것으로 판단된다. 결과적으로 침착물질 함량이 증가함에 따라 물리적으로 흡착할 수 있는 기공 특성이 감소함에도 불구하고 특정 활성물질 함량을 갖는 흡착제에서 흡착 성능이 가장 우수한 점은 물리적 특성보다는 활성물질의 침착을 통한 화학적 흡착과 상관성이 높은 것으로 판단된다. 그러나 11.7% 이상의 높은 함량으로 침착된

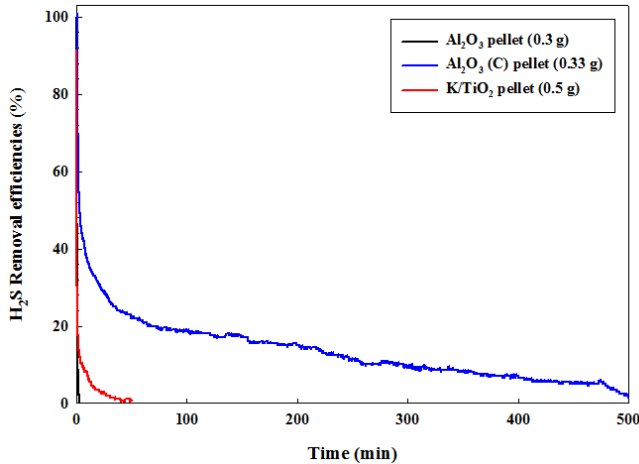


Figure 9. Effect of the various preparation methods on H₂S removal efficiencies for K/TiO₂ coated/molded adsorbents (Experimental condition: H₂S = 20 ppm, O₂ = 21%, R.H = 50~60%, adsorbent loadings = 0.3~0.5 g).

흡착제의 경우 흡착 성능이 오히려 감소하였는데, 이는 비표면적 감소에 의한 활성점 감소가 원인으로 판단되며, 금속산화물 기반 흡착제의 최적성능은 일정 함량 이상으로 노출된 활성물질과 적정 기공 특성에 의해 나타나는 것으로 판단된다.

3.3. 입상형 흡착제 제조 조건에 따른 영향

본 연구에서는 실 공정 적용성 검토를 위해 상기 결과에서 흡착 성능이 가장 우수한 제조 조건의 분말형 흡착제를 이용하여 성형 또는 세라믹 지지체에 코팅을 통해 입상형 흡착제를 제조하였다. 흡착 성능은 코팅 전 세라믹지지체의 흡착 성능을 비교하여 코팅에 의한 영향을 평가하였으며, 그 결과를 Figure 9에 나타냈다. 먼저 코팅 전 세라믹 지지체의 흡착 성능을 확인한 결과, 단시간에 파괴되어 흡착 성능이 없다고 판단하였다. 흡착제 분말을 이용하여 성형한 펠렛형 흡착제의 경우에는 흡착 성능이 존재하였으나, Figure 4의 분말형 흡착제와 비교할 때 흡착 성능이 현저히 낮은 것으로 확인하였다. 이는 흡착 활성물질이 포함되어 있으나, Clyne 등[20]의 연구결과와 같이 고온 열처리에 의한 소결현상으로 인해 흡착점의 감소로 인한 것으로 판단된다. 그러나 Al₂O₃는 조용의 등[21]의 연구결과에 의하면 소결온도가 매우 높아 고온의 열처리에 의한 흡착점의 감소가 적을 것으로 판단되어 Al₂O₃ 지지체에 흡착제 분말을 코팅한 흡착제의 흡착 성능 증진여부를 확인한 결과, 제조 성형 흡착제보다 월등히 흡착 성능이 증진되었으며, 지지체 자체의 흡착 성능이 존재하지 않았기 때문에 흡착제에 코팅된 흡착제 분말 증량(0.03 g)을 기준으로 흡착량을 평가하면 약 0.032 g/g으로써 코팅하였을 때도 우수한 흡착 성능이 나타남을 확인하였다.

4. 결 론

H₂S 흡착을 위한 금속산화물 기반 침착흡착제의 활성금속 함량 및 재생 가능성에 대한 평가에 대한 연구를 진행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. H₂S 흡착 성능 증진을 위한 표면 개질 물질로 알려진 알칼리 물질 중 K를 침착한 흡착제의 성능이 우수하였으며, 활성물질의 함량은 흡착 성능과 비례하지 않음을 확인하였다. 흡착 성능과 K 함량의 관

계는 특정 함량(11.7%)에서 성능이 우수한 volcano plot 형태를 나타냈으며, 이는 흡착제의 물리화학적 분석을 통해 활성물질 표면 노출 및 기공 특성의 조절이 황화수소 흡착 성능의 주요 인자임을 확인하였다.

2. 흡착 성능을 갖는 금속산화물 기반 황화수소 흡착제를 적용하기 위해 입상형으로의 성형 또는 코팅을 진행하였으며, NIPS법을 이용한 성형 시에는 열처리 과정에 의해 기공 막힘으로 성능이 발현되지 않음을 확인하였다. 그러나 알루미늄 지지체에 딥코팅법을 이용한 코팅 시 흡착 성능의 증진을 확인할 수 있었으며, 낮은 코팅량에 비해 높은 흡착 성능(0.032 g/g)이 나타남을 확인함에 따라 관련 연구에 대한 기초 연구로써 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 2019학년도 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. J. S. Park, *A Study on the Development of Gas Scrubber for Removal of Odor Gas Containing Hydrogen Sulfide and the Ammonia*, MD Dissertation, Inje university, Gimhae, Korea (2002).
2. K. Y. Kim and J. H. Choi, Distribution characteristics of odorous compounds concentrations according to type of pig buildings, *J. Korean Soc. Odor Res. Eng.*, **12**, 27-37 (2013).
3. B. Y. Choi and Y. M. Jo, Characterization of odorous elements from emission sources in Chungju, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **30**, 415-422 (2008).
4. Y. S. Han, W. J. Choi, T. J. Kim, I. G. Kim, and K. J. Oh, Removal of mixed odor(H₂S/CH₂SH) using char adsorbent made from sewage sludge, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **30**, 1132-1138 (2008).
5. B. C. Ko, J. K. Lee, Y. S. Lee, M. G. Lee, and S. K. Kam, A study on odor emission characteristics of domestic sewage treatment facilities using composite odor concentration and hydrogen sulfide concentration, *J. Environ. Sci.*, **21**, 1379-1388 (2012).
6. L. Barelli, G. Bidini, N. Arespacochaga, L. Perez, and E. Sisani, Biogas use in high temperature fuel cells: Enhancement of KOH-KI activated carbon performance toward H₂S removal, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 10341-10353 (2017).
7. R. S. Kaew, S. Predapitakkun, R. Kiattikomo, S. Pumhiran, S. Assabumrungrat, and N. Laosiripojana, Comparative study of hydrogen sulfide adsorption by using alkaline impregnated activated carbons for hot fuel gas purification, *Energy Procedia*, **9**, 15-24 (2011).
8. D. S. Park, J. Y. Lim, Y. G. Cho, S. J. Song, and J. H. Kim, A study on the comparison on adsorption characteristics of Zeolite and DETOX for the removal of H₂S, *J. Korea Acad. Ind. Coop. Soc.*, **15**, 4675-4681 (2014).
9. C. K. Jung, Utilization of discarded tree debris for commercial production of activated carbon, Research Report, Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs, Korea (2000).
10. H. K. Min, T. Ahmad, M. Park, and S. S. Lee, Physical property with the manufacturing conditions of activated carbon for mercury adsorption, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **31**, 302-314 (2015).
11. J. Y. Kim, Y. W. Rhee, and M. H. Han, A study on the thermal adsorption and desorption characteristics of industrial odorants using activated carbon, *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 551-555 (2012).
12. S. H. Orojloju, B. Zargar, and S. Rastegarzadeh, Metal oxide/TiO₂

- nanocomposites as efficient adsorbents for relatively high temperature H₂S removal, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **59**, 363-373 (2018).
13. A. Abbasi and J. J. Sardroodi, Adsorption and dissociation of H₂S on nitrogen-doped TiO₂ anatase nanoparticles: Insights from DFT computations, *Surf. Interfaces*, **8**, 15-27 (2017).
 14. S. B. Yun and Y. T. Lee, Effect of addition of cosolvent γ -butyrolactone on morphology of polysulfone hollow fiber membranes, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 274-280 (2014).
 15. S. Y. Choi, Y. H. Jang, and S. S. Kim, A study on the optimization of sewage sludge-based adsorbent carbonization condition for improving adsorption capacity of hydrogen sulfide (H₂S), *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 765-771 (2018).
 16. J. Klein and K. D. Henning, Catalytic oxidation of hydrogen sulphide on activated carbons, *Fuel*, **63**, 1064-1067 (1984).
 17. J. H. Park, H. K. Yun, and C. H. Shin, Low temperature CO oxidation over CuO catalyst supported on Al-Ce oxide support, *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**, 156-162 (2017).
 18. J. H. Tsai, F. T. Jeng, and H. L. Chiang, Removal of H₂S from exhaust gas by use of alkaline activated carbon, *Adsorption*, **7**(4), 357-366 (2001).
 19. A. Orendorz, A. Brodyanski, J. Lösch, L. H. Bai, Z. H. Chen, Y. K. Le, C. Ziegler, and H. Gnaaser, Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO₂ films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Surf. Sci.*, **601**, 4390-4394 (2007).
 20. T. W. Clyne, I. O. Golosnoy, J. C. Tan, and A. E. Markaki, Porous materials for thermal management under extreme conditions, *Phil. Trans. Royal Soc. A*, **364**, 125-146 (2006).
 21. Y. I. Cho, S. G. Chung, S. Y. Cho, and S. J. Kim, Effect of starting material for MgO on the mechanical properties of alumina ceramics, *J. Korean Ceram. Soc.*, **39**, 51-56 (2002).