

## 황화수소(H<sub>2</sub>S) 흡착성능 증진을 위한 K-Fe-Li 3원계 금속이온물질이 담지된 활성탄 흡착제 제조조건 최적화 및 적용성 평가 연구

최성열<sup>1</sup>, 한동희<sup>1</sup>, 김성수<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과  
16227 경기도 수원시 영통구 광고산로 154-42  
<sup>2</sup>경기대학교 환경에너지공학과  
16227 경기도 수원시 영통구 광고산로 154-42,

(2019년 5월 31일 접수, 2019년 7월 3일 수정본 접수, 2019년 7월 3일 채택)

### A study on the Optimization of Activated carbon Adsorbent Preparation condition and Evaluation of Application Supporting of K-Fe-Li ternary metal ions for Improving Adsorption Capacity of Hydrogen Sulfide (H<sub>2</sub>S)

Sung Yeol Choi<sup>1</sup>, Dong hee Han<sup>1</sup>, and Sung Su Kim<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University,  
154-42 Gwanggyosan-ro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea  
<sup>2</sup>Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University,  
154-42 Gwanggyosan-ro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

(Received for review May 31, 2019; Revision received July 3, 2019; Accepted July 3, 2019)

#### 요 약

본 연구에서는 대표 악취물질로 분류되는 황화수소(hydrogen sulfide, H<sub>2</sub>S)를 처리하기 위해 3원계의 금속이온 물질이 담지된 활성탄의 제조조건 최적화에 대한 연구를 수행하였다. H<sub>2</sub>S 흡착성능 증진을 위한 금속이온 물질로는 H<sub>2</sub>S 흡착성능 증진 물질인 KI를 기반으로 Li 및 Fe 또는 3원계(K, Li, Fe)로 조합 시 성능 증진을 확인하였으며, 이는 XRD 분석을 통해 각 활성탄 물질의 H<sub>2</sub>S와의 반응 또한 결합에 의한 것으로 판단하였다. 흡착제의 열처리 시 질소를 이용한 경우 공기에 비교하여 흡착 성능이 약 3배 이상 증가하였다. 최적 흡착제의 최대 흡착량 상수(q<sub>m</sub>)값은 97.07로써 기존 K 기반 침착활성탄 대비 6배의 흡착성능이 나타났으며, 물질전달속도와 흡착속도 간 평형에 의해 객관적인 흡착량(0.3 g g<sup>-1</sup> 이상)이 확보됨을 확인하였다. 입자 크기에 따른 흡착제 성능 차이를 확인한 결과, 성능의 구배는 존재하나 시약급 활성탄 입자 크기를 가지는 활성탄의 개질 시에도 성능 증진이 뚜렷함을 확인하였다. 상대습도가 비교적 높은 60, 100%에서도 흡착성능이 존재함을 확인하였으며, 이를 통해 스크리버 후단과 같은 습도가 높은 실 공정에도 적용 가능할 것으로 판단된다.

**주제어** : 황화수소(H<sub>2</sub>S), 활성탄, 활성 금속 이온, 흡착제, 악취

**Abstract** : In this study an optimization of the preparation conditions of activated carbon with a ternary metal ion material to treat H<sub>2</sub>S, which is classified as a representative odor substance, was carried out. For a metal ion material for enhancing the adsorption performance of hydrogen sulfide, performance enhancement was confirmed by combining Li and Fe or a ternary combination (K, Li, Fe) based on KI, which is a substance promoting hydrogen sulfide adsorption performance. Also, it was determined by XRD analysis that the reaction of each active substance with H<sub>2</sub>S was because of binding. The adsorption performance increased more than 3 times with heat treatment of the adsorbent with nitrogen compared with heat treatment with air. The maximum adsorption constant (q<sub>m</sub>) value of the optimum adsorbent was 97.07, which is 6 times higher than that of the existing K-based impregnated activated carbon. It was confirmed that the objective adsorption amount (0.3 g g<sup>-1</sup>) was secured by an equilibrium between the mass transfer rate and adsorption rate. From the results, it was confirmed that the

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sskim@kyonggi.ac.kr; Tel: +82-31-257-7689; Fax: +82-31-248-3987

doi: 10.7464/ksct.2019.25.3.189 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.

performance improvement was noticeable even when activated carbon with a reagent grade activated carbon particle size was modified. It was confirmed that the adsorption performance exists at high relative humidity levels of 60 and 100%, and the optimized preparation can be applied to a wet process such as a scrubber downstream.

**Keywords :** H<sub>2</sub>S (hydrogen sulfide), activated carbon, active metal ion, adsorbent, odor

## 1. 서론

전 세계적인 산업 발달에 의해 다양한 환경오염문제가 발생되었으며, 각종 산업시설에서 배출되는 대기오염물질들은 분진, 미스트, 유해가스 및 악취 등으로 그 종류가 다양해지고 있다. 그 중 악취는 특성상 다양한 물질에 의해서 발생하는 감각공해로서 각 개인의 주관적인 요소에 크게 영향을 받으며, 악취 물질이 주는 불쾌감은 종류, 조성 등 다양한 인자에 의해 쉽게 변화하는 특성이 있다[1]. 특히 국내 환경관련 지자체에서는 대기유해물질로 분류되는 악취물질에 대해 매년 문제가 증가함에 따라 ‘대기오염환경보전법’ 시행규칙 개정안을 입법예고하는 등 배출허용기준을 강화하고자 하는 움직임이 활발하다. 국가에서 규제하는 22가지의 악취유발물질 중 H<sub>2</sub>S는 다양한 원인에 의해 발생되는데 주로 자연적으로 미생물의 활동 또는 인간의 산업활동과 같은 다양한 화학공정에서 부산물로서 발생한다[2]. 위와 같이 H<sub>2</sub>S는 배출원이 다양할 뿐만 아니라 발생하는 농도 또한 넓은 범위로 발생하여 고농도에서 수분 동안 노출되면 인체에 심각한 영향을 미치거나, 부식성 가스로서 각종 기초시설설비의 부식을 유발해 적절한 제거 기술이 요구되는 실정이다[3].

각종 환경 기초시설에서 발생하는 H<sub>2</sub>S를 처리하기 위한 방법으로는 일반적으로 크게 물리적, 화학적, 생물학적 처리로 나뉘며 처리방법으로는 흡착법, 흡수법, 막분리법, 생물학적 분해 방법 등이 있다. 각 적용처마다 운전 및 배출조건이 다르기 때문에 다양한 현장에 적용할 수 있는 적절한 처리방법의 선정이 중요하다[4-5]. 이 중 습식처리법의 경우, 폐수가 발생하고, 공정의 설계와 운영이 어렵다는 단점이 있다[6]. 따라서 습식법에 비하여 재료의 부식, 흡수액 이송을 위한 동력비의 부담이 없고, 제거성능이 우수한 건식처리법을 상용화 공정에 다수 적용되고 있다[7]. 건식처리법 중 흡착법의 경우 흡착성능의 한계로 인한 흡착제의 주기적인 교체가 필수적이라는 점에서 이를 극복 가능한 고 흡착성을 갖는 흡착제의 연구가 필요한 실정이다[8]. 상용 흡착제인 활성탄의 경우 높은 비표면적 및 미세한 세공구조와 표면이 소수성이기 때문에 수분과의 흡착보다는 저농도의 가스에 대한 흡착의 친화도가 높다고 알려져 있다[9]. 활성탄 흡착제는 H<sub>2</sub>S뿐만 아니라 다양한 대기 오염물질에 대해 흡착성을 가져 각종 환경기초시설에 적용되고 있으나, 활성화되지 않은 활성탄의 경우 반데발스힘에 의한 물리적 흡착이 대부분이기 때문에 충분한 흡착성을 갖지 못한다. 따라서 화학물질을 첨착하여 흡착성을 증진시킨 첨착활성탄에 대한 연구가 지속적으로 진행되었다[10]. 구체적으로는 극성을 띠는 H<sub>2</sub>S를 흡착시키기 위해 비극성인 활성탄 표면을 전자밀도 제어를 통해 극성으로 개질하는데 황과의 전

기움성도 차이가 큰 알칼리 물질이 주로 사용된다고 알려져 있다[11]. 알칼리 물질 중에는 KI가 H<sub>2</sub>S에 대한 흡착성능이 높다고 알려져 있고, 이에 관한 연구도 다수 진행되어있는 상태이며[12], 흡착성능 증진을 위한 활성물질 복합화에 관한 연구도 일부 진행되었으나 높은 흡착성능 증진에 관한 연구는 부족한 실정이다[13-14]. 따라서 본 연구에서는 KI 기반 첨착 활성탄의 성능 극대화를 위해 염을 생성하여 흡착성능을 증진시킬 수 있는 알칼리 물질인 Li 이온과 황 제거 액상촉매로 사용되는 Fe 이온을 첨가하여 흡착제를 제조하고, 그에 따라 H<sub>2</sub>S 흡착성능을 확인하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 흡착제 제조 방법

본 연구에 사용된 흡착제는 촉매 및 다양한 흡착제 제조에 사용되는 함침법[15]을 이용하여 제조하였으며, 금속이온이 첨착된 활성탄계 흡착제로서 H<sub>2</sub>S 흡착 활성증진 또는 반응물질로 보고된 알칼리 물질(K (KI, Sanchun Co.), Li (LiNO<sub>3</sub>, Sigma Aldrich Co.) 및 철 이온 Fe (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich Co.)를 증류수에 동시에 녹여 교반 후 그라놀 형태의 활성탄(Duksan Co.)과 교반시켜 rotary vacuum evaporator를 100 rpm의 속도로 회전시키며 65 °C에서 수분을 증발시킨 다음, 공기 또는 질소 분위기 하에 소성로에서 10 °C min<sup>-1</sup>의 승온속도로 400 °C, 4 h 열처리 하여 최종적으로 흡착제를 얻었다. 제조된 흡착제는 이중자켓을 이용하여 25 °C의 물을 순환시켜 반응기 내부의 온도를 일정하게 유지하여 성능을 평가하였다.

### 2.2. 흡착제 특성 분석

제조된 흡착제의 표면상태 및 기공구조를 확인하고 평가하기 위해 Hitachi Co.의 S-4800를 이용하여 FE-SEM (Field emission scanning electron microscope) 분석을 수행하였다. 또한 제조된 흡착제의 결정구조를 분석하고 물질의 표면 결정화도를 평가하기 위해 Rigaku Co.의 MiniFlex2를 이용하여 XRD (X-ray diffraction) 분석을 수행하였다. Radiation source로는 Cu Kα (λ = 1.5056 Å)가 사용되었으며, 2θ는 20 ~ 80°의 범위에서 6° min<sup>-1</sup>의 주사속도에 의하여 측정되었다.

### 2.3 실험장치 및 방법

제조한 흡착제의 흡착성능 평가를 위한 실험 장치는 크게 가스주입부, 흡착반응부 그리고 흡착 후 가스농도 분석부로 구성되어 있으며 이전 선행연구[13]의 장치구성과 동일한 조건에서 진행하였다(Figure 1). 제조된 흡착제는 흡착제 층을

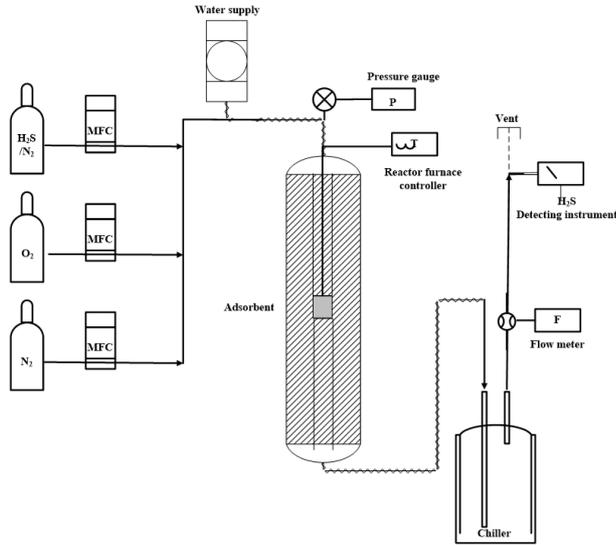


Figure 1. Schematic diagram of H<sub>2</sub>S adsorption test reactor.

Table 1. Experimental condition in a fixed bed reactor

Conditions		Values
Particle size (μm)		359
Temperature (°C)		25
Inlet gas conc. (N <sub>2</sub> Balance)	O <sub>2</sub> (%)	21
	H <sub>2</sub> S (ppm)	20
Adsorbent loadings (g)		0.03 - 0.1
Total flow (mL min <sup>-1</sup> )		500

고정하기 위해 quartz wool 위에 충전하였다. 반응기에 공급되는 가스는 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub>의 각 실린더로부터 Mass flow controller (MFC, MKS Co.)를 통하여 주입하였으며, 또한, 수분의 공급은 N<sub>2</sub>가 bubbler를 통해 수분이 함유된 가스가 반응기에 주입되는 형태를 이용하였으며, 이 때 공급되는 양을 일정하게 하기 위하여 이중 jacket 형태의 bubbler 외부에 circulator를 이용하여 일정온도의 물을 순환시켰다. 반응기의 온도는 고정층 상부에 장착된 K-type의 열전대와 PID 온도제어기(PID controller, Nova Co.)을 이용하여 25 °C로 조절하였으며, 반응 후 가스는 분석기로 유입되기 전 chiller를 통해 수분을 완전히 제거하였다. 반응기 후단의 H<sub>2</sub>S의 농도는 Honeywell Co.의 Multirae multi-gas monitor 기기를 이용하여 연속적으로 H<sub>2</sub>S 농도값을 측정 및 저장하였으며, 흡착반응 실험 조건을 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 흡착제의 성능은 단위 흡착제 무게 당 흡착질의 무게 (g H<sub>2</sub>S g<sup>-1</sup> 흡착제)로 나타내어 각 흡착제의 성능을 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 화학적 활성화 첨착물질 조합 종류에 따른 영향

본 연구에서는 H<sub>2</sub>S 흡착성능 증진 물질로 잘 알려진 KI 기반 첨착활성탄의 성능 극대화를 위해 염을 생성하여 흡착성능을 증진시킬 수 있는 알칼리 물질인 Li를 첨가하였으며,

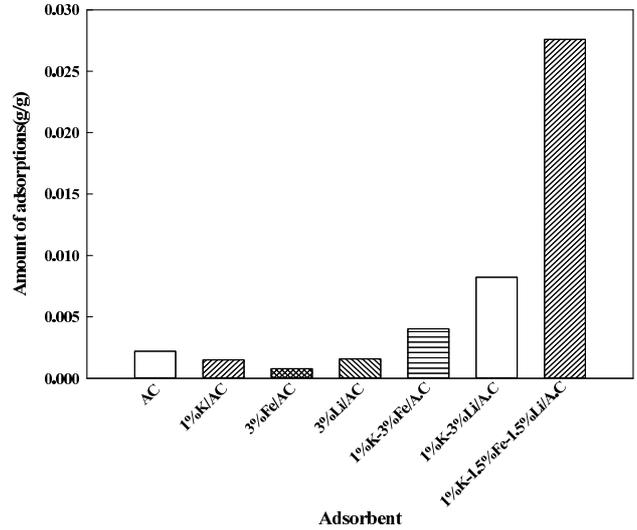


Figure 2. Effect of the various activation materials on adsorption amount of H<sub>2</sub>S (g g<sup>-1</sup>) for impregnated activated carbon adsorbents. (Experimental condition: H<sub>2</sub>S = 20 ppm, O<sub>2</sub> = 21%, R.H = 50 - 60%, adsorbent loadings = 0.03 g).

H<sub>2</sub>S 제거를 위한 액상축매로 사용되는 Fe 이온 첨가에 따른 흡착성능을 확인하고자 하였다. 제조한 첨착활성탄은 Cho 등 [16]의 연구결과와 같이 10% 이상의 활성물질을 활성탄에 첨착하였을 때 흡착제의 total pore volume이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 억제하고, 활성탄의 물리적 흡착성질과 화학적 흡착성질을 모두 이용하기 위해 활성탄의 기공구조를 방해하지 않는 4% 미만의 미량의 활성물질을 담지 하였으며, 흡착성능 비교 결과를 Figure 2에 나타내었다.

성능 비교 결과 1% K와 3%의 Li 또는 Fe 이온을 활성탄에 담지하여 흡착제를 제조한 결과 흡착성능이 향상되었으며, 세 물질이 혼합된 1%K-1.5%Fe-1.5%Li/A.C 흡착제의 흡착성능이 기존 K/A.C 흡착제 대비 20배 이상 성능이 증진됨을 확인하였다. 이와 같은 성능증진이 나타난 원인은 금속이온 물질 담지를 통한 화학적 흡착이라는 관점에서 볼 때, H<sub>2</sub>S와의 반응 또는 결합에 의한 것이라고 판단하여 이를 확인하고자 담지되는 금속물질을 각각 3, 5 h 100 ppm의 H<sub>2</sub>S를 상온에서 노출시킨 뒤 XRD 분석을 진행하였다(Figure 3). XRD 분석결과 H<sub>2</sub>S 노출 전후 금속물질의 결정상태가 변화하였는데, 물질별 일부 결정구조의 발달 또는 축소를 확인하였으며 노출 시간이 증가함에 따라 결정성이 발달함을 확인하였다. 위와 같은 결과는 Barelli et al. [13,17-18]의 연구결과에 나타난 아래의 Equation (1-7)에 의해 담지된 금속 이온과 H<sub>2</sub>S의 반응에 의한 것으로 판단되며, 이를 통해 H<sub>2</sub>S에 대한 흡착성능이 증진된 것으로 판단하였다.

(1) KI



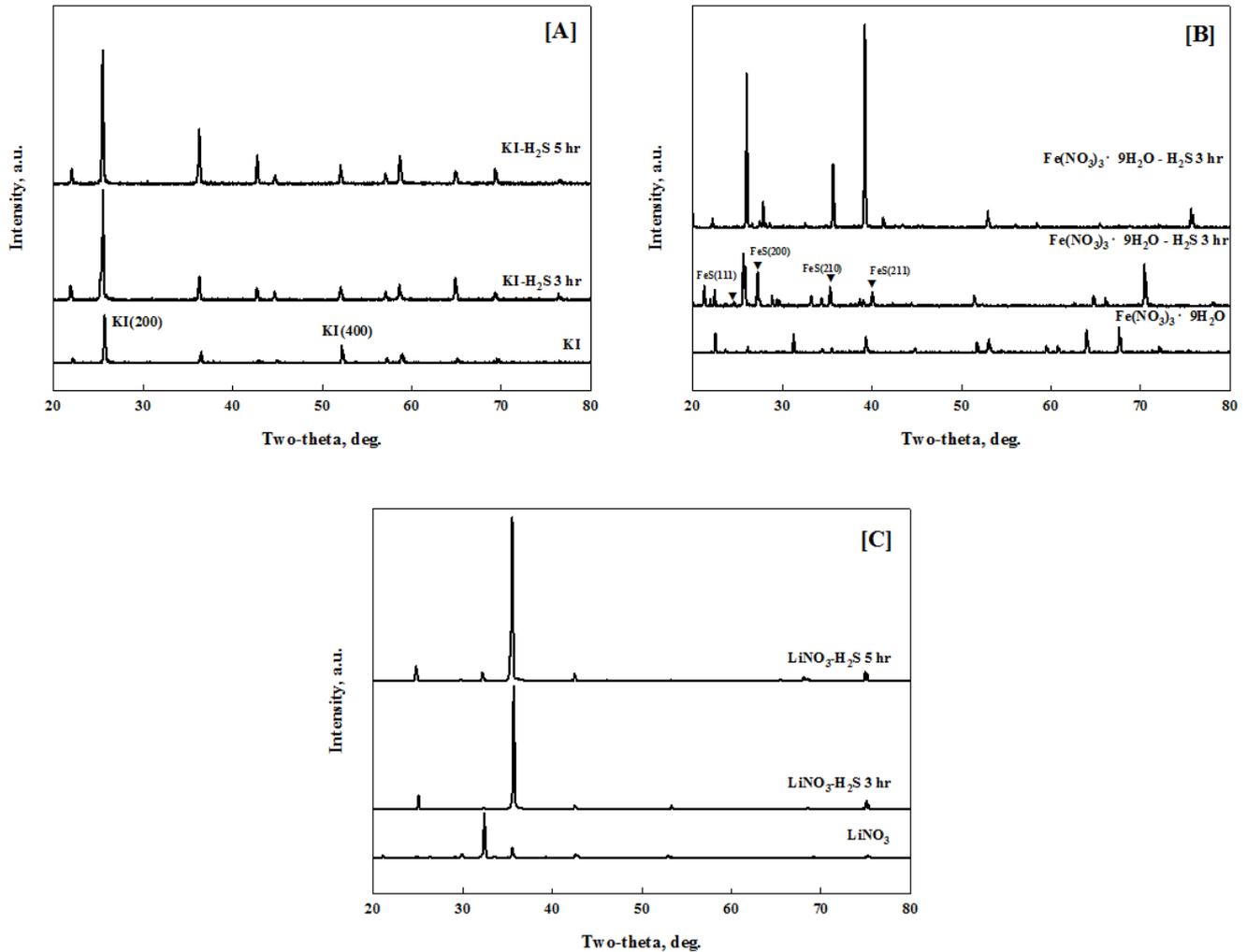


Figure 3. XRD patterns of fresh and reacted adsorbent active metal precursor. (A: KI, B: Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, C: LiNO<sub>3</sub>)

(2) Li



(3) Fe

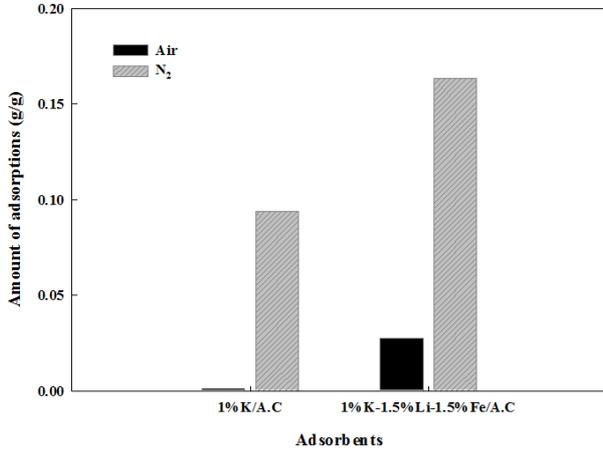


3.2. 열처리 가스 분위기에 따른 영향

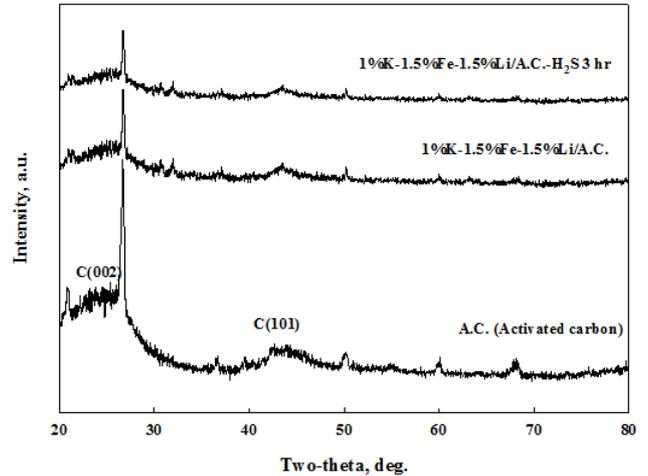
상기의 1%K-1.5%Fe-1.5%Li/A.C의 흡착제의 성능이 가장 우수한 것으로 확인하였으나, 흡착제의 제조조건 중 활성을 나타내는 활성물질만 선정 되었을 뿐 다양한 제조조건에 따른 성능 변화를 확인할 필요가 있으며, 이를 통해 최적의 제조조건을 선정하고자 하였다. 먼저 상기의 모든 흡착제의 열처리는 공기를 이용한 소성과정을 진행하였으나, 흡착제인 활성탄의 물성 특성상 탄소의 경우 공기로 소성할 경우 탄소와 공기 내 존재하는 산소와의 고온 열분해에 의해 탄소의

세공구조가 파괴되며 일부 소결현상으로 인해 기공의 감소가 나타난다고 보고되고 있다[19]. 산소가 포함된 공기를 이용한 열처리는 결과적으로는 비표면적 감소에 의한 흡착량의 감소가 나타날 것으로 판단하였다. 흡착제를 연구하는 여러 연구 결과에서도 탄소를 지지체로 하는 흡착제를 제조할 경우 탄소의 파괴를 방지하기 위해 비활성기체(질소, 아르곤 등)으로 열처리하는 과정을 선정하여 진행하였다[20]. 따라서 본 연구에서는 탄소의 기공 형태 제어를 위해 흡착제를 질소로 열처리 하였으며, 공기로 소성한 흡착제와의 표면 형태 및 흡착성능의 비교 결과를 Figure 4, 5에 나타내었다.

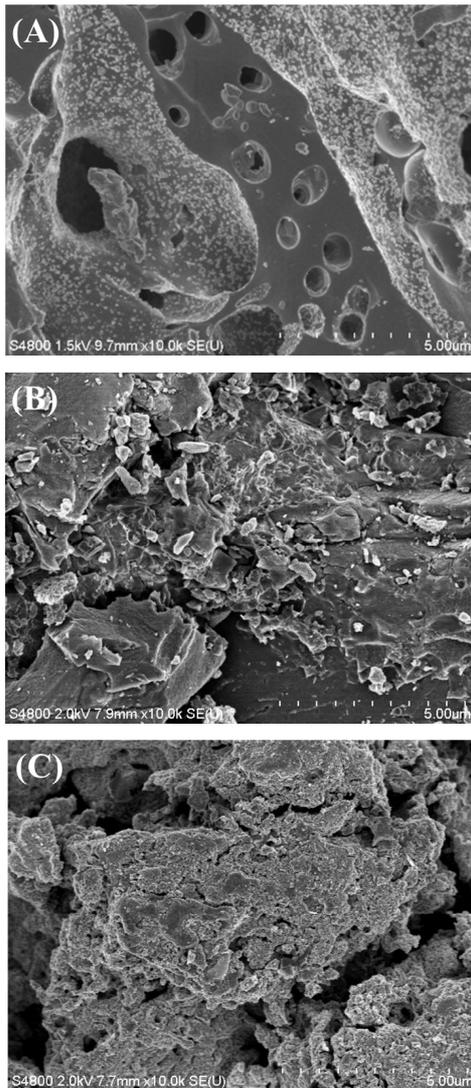
성능 비교 결과 Figure 4와 같이 공기로 열처리한 1%K/A.C 흡착제의 경우 열처리 가스 조건에 따라 흡착량이 60배 이상 차이가 존재하였는데, K만 담지한 흡착제뿐만 아니라, 3원계 금속이온 물질로 활성화 시킨 흡착제 모두 불활성 기체인 질소로 열처리 한 흡착제의 흡착성능이 월등히 우수하였다. 또한 처리되지 않은 활성탄의 흡착량이 약 0.022 g g<sup>-1</sup>인 점을 감안할 때, 질소로 열처리 한 1%의 K 활성화물질을 담지함으로써 흡착성능이 4배 이상 증가됨을 확인하였으며, 3원계 금속이온 물질의 첨가로 1원계 첨착활성탄 대비 약 70% 이상



**Figure 4.** Effect of the heating gas condition on adsorption amount of H<sub>2</sub>S (g g<sup>-1</sup>) for impregnated activated carbon adsorbents. (Experimental condition: H<sub>2</sub>S = 20 ppm, O<sub>2</sub> = 21%, R.H = 50 - 60%, adsorbent loadings = 0.03 g).



**Figure 6.** XRD patterns of activated carbon adsorbents.



**Figure 5.** SEM images of different heating gas for activated carbon adsorbents. A: 1%K/A.C (Air), B: 1%K/A.C (N<sub>2</sub>), C: 1%K-1.5%Fe-1.5%Li/A.C (N<sub>2</sub>).

흡착성능의 증진 효과가 있음을 확인하였다. SEM 분석을 통한 표면 구조를 확인한 결과 기존연구결과와 같이 산소가 포함된 공기로 열처리 시 탄소기공의 감소가 확인되었다. 또한 공기로 열처리 된 소재의 표면에 K물질로 예상되는 결정이 불규칙적으로 존재해 활성물질의 뭉침으로 흡착량이 감소한 것으로 판단된다. 반면 질소로 열처리 한 소재의 기공크기가 상대적으로 매우 작았으며, 활성물질이 고르게 분산된 것으로 확인하였다. 3원계 금속이온첨착 활성탄의 표면 또한 활성물질의 뭉침이 관찰되지 않았다. 이러한 흡착제의 XRD 분석결과(Figure 6) 새로운 결정상이 나타나지 않고, peak가 감소함을 확인하였으며, 이는 Adib et al. [10]의 연구결과에 의하면 활성물질이 표면에 고분산 되었다고 판단하였다. 따라서 위의 연구결과를 통해 탄소기반 흡착제의 경우 기공구조의 변형/파괴는 최소화 하며, 활성물질의 첨착을 통한 화학적 활성화를 위해서는 불활성 기체를 이용한 열처리가 필수적이라고 판단된다.

### 3.3. 등온흡착식(Freundlich, Langmuir)

일반적으로 흡착평형을 기반으로 하는 등온흡착식을 이용하여 흡착제의 성능을 평가하고 있다. 등온흡착식은 일정온도에서 흡착질의 평형농도와 흡착제의 단위 무게당 평형 흡착량의 관계를 나타내는 것으로, 이를 이용한 흡착메커니즘을 규명하기 위해 다양한 흡착모델이 개발 제시 되었다[21-23].

Langmuir 등온흡착식은 흡착의 결합력이 작용하는 것을 단분자층의 두께로 가정하고 그 이상의 분자층에서 흡착이 일어나지 않는다는 가정을 기초로 하여 식을 도입한 것으로 Langmuir 흡착을 단분자층 흡착이라고 한다. 농도와 흡착량의 관계를 Langmuir 식으로 표현하면 Equation (8)이 된다[24].

Freundlich 등온흡착식은 Langmuir 등온흡착식에 표면 흡착량에 따라 흡착열이 지수적으로 감소되는 내용을 적용한 식이다. Freundlich 등온흡착식은 경험식으로서, 흡착제에 흡착되는 흡착질의 양과 유입가스 상 잔존하는 흡착질의 농도의 관계는 다음 Equation (9)으로 표현된다[25].

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \tag{8}$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \tag{9}$$

위의 Equation (8 - 9)에서,

- $q_e$ : 흡착제의 평형 흡착량 (mg g<sup>-1</sup>)
- $q_m$ : 흡착제의 최대 흡착량 (mg g<sup>-1</sup>)
- $b$ : 흡착 엔탈피에 대한 Langmuir 상수 (L mg<sup>-1</sup>)
- $C_e$ : 가스 상의 흡착질 평형 농도 (mg L<sup>-1</sup>)
- $K_f$ : 흡착능과 관련된 Freundlich 상수
- $n$ : 흡착동력과 관련된 Freundlich 상수

본 연구에서는 흡착제의 최적 침착 금속이온 흡착제의 등온흡착식 적용을 통해 흡착제의 H<sub>2</sub>S 흡착성능을 표현하고자 하였다. 다양한 등온흡착식 모델 중 일반적으로 물리적 흡착, 화학적 흡착과의 상관관계 정도를 알 수 있는 Freundlich,

Langmuir 등온흡착식에 적용하여 흡착메커니즘을 확인하고자 하였다. 각 식에 대한 중요 인자 값과 등온 흡착식 분석 그래프를 Table 2, Figure 7에 나타냈다.

최적 침착 금속이온 흡착제의 등온흡착식 작성결과 두 흡착식 중 화학적 흡착에 관련된 langmuir 흡착식과의 상관관계가 더 높음을 확인하였다(R<sup>2</sup> = 0.9463). 등온흡착식에는 각각 흡착 특성을 나타내는 상수가 존재하는데, K<sub>f</sub>와 n<sup>-1</sup>은 Freundlich 상수로 각각 흡착점의 수와 흡착세기를 나타내며, n<sup>-1</sup>이 2이상 일 경우 흡착이 불량하다고 알려져 있다[25]. q<sub>m</sub>은 완벽한 단분자층에서 단위 흡착제의 최대 흡착량을 나타내며, b는 흡착제와 흡착질 사이에 관계된 Langmuir 상수로서 알려져 있다. 흡착상수 인자로 최대흡착량(q<sub>m</sub>) 값은 97.07로 나타났으며, 이는 기존문헌에서 나타낸 K기반 침착활성탄의 최대흡착량과 비교한 결과(14.67) 대비 6배 이상의 흡착성능이 나타남을 확인하였다[12]. 또한 freundlich 식과의 상관관계도 R<sup>2</sup> = 0.8731로 높은 상관관계임을 보였는데, 이는 화학적 활성에 의한 침착활성탄의 화학적 흡착특성 뿐만 아니라 활성탄 기공구조에 의한 물리적 흡착에 의한 성능도 공존하여 흡착성능이 나타난다고 판단하였다. 등온흡착식 분석을 위해 흡착제의 양을 0.1 g 이상 충전 시 흡착성능이 0.3 g g<sup>-1</sup> 이상으로 측정되었으며, 성능이 낮은 흡착제 충전 시 흡착량 대비 높은 흡착효율을 나타냈다. 이는 Barelli et al. [14]에 의한 연구와 부합하는 결과로써, 물질전달 및 흡착 측면에서 기존 흡착제의 흡착성능을 나타내는데 흡착제의 양이 적어 유입되는 H<sub>2</sub>S 흡착성능을 나타내는데 한계가 존재한다고 판단하였다. 그러나 0.1 g 충전 한 흡착실험에서 물질전달속도와 흡착속도 간 평형에 의해 객관적인 흡착량(0.3 g g<sup>-1</sup> 이상) 확보됨을 확인하였다.

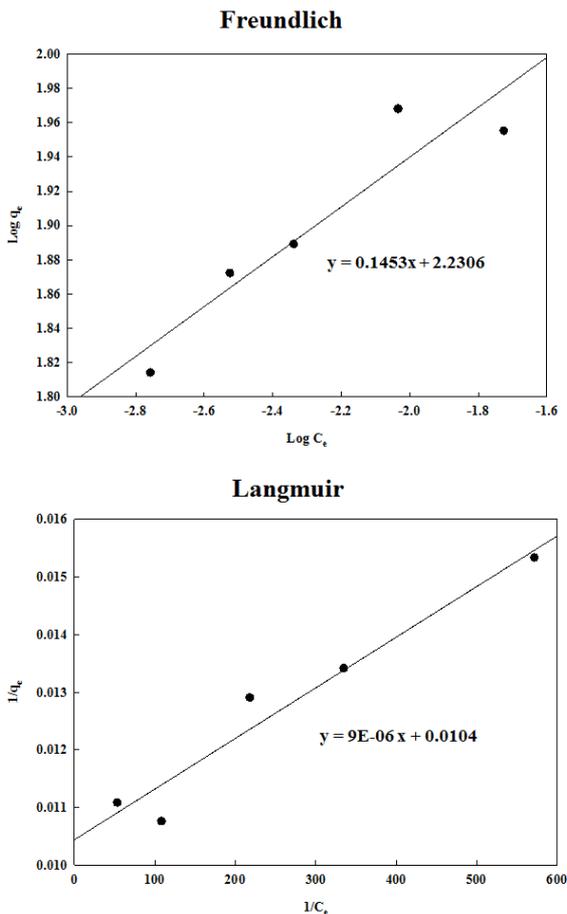


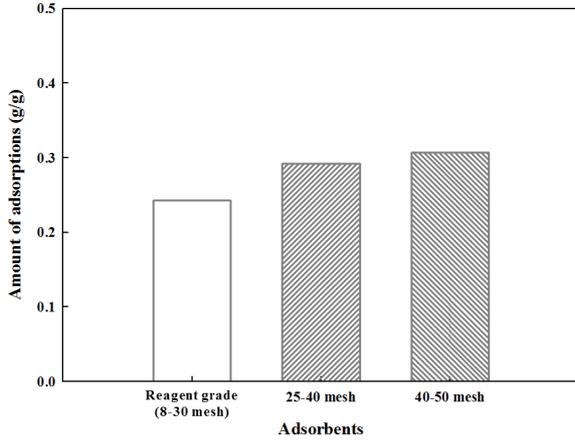
Figure 7. The plots of isothermal adsorption (Freundlich, Langmuir).

Table 2. The factors of isothermal adsorption (Freundlich, Langmuir)

Freundlich			Langmuir		
$K_f$	$n^{-1}$	$R^2$	$q_m$	$b$	$R^2$
170.06	0.1453	0.8731	96.15	1,156	0.9463

### 3.4. 흡착제 크기 영향

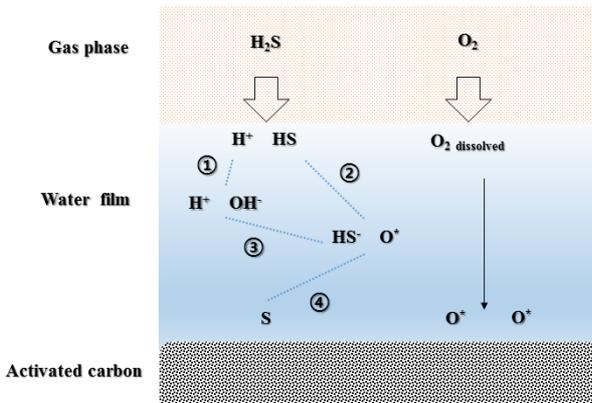
일반적으로 흡착제의 실 공정 적용 시에는 공정 전체의 압력손실이 발생되는데 보통 흡착탑 내 주입되는 유량과 충전량 등에 의존하지만, 실제로는 흡착제의 크기에 의해서도 크게 좌우된다고 보고되고 있다[26]. 따라서 본 연구에서는 흡착제를 3가지 입자크기로 분류하여 흡착량을 비교하고자 하였으며, 이의 결과를 Figure 8에 나타내었다. 흡착성능 비교결과 가장 작은 크기를 갖는 40 - 50 mesh 흡착제의 성능이 가장 우수하며 흡착제 입자 크기에 따른 성능차이가 존재하나 일정 크기(8 - 30 mesh) 이하에서도 0.24 g g<sup>-1</sup> 이상의 흡착성능을 나타냄을 확인하였다. 위와 같은 연구 결과를 이용하여 실제 흡착 공정 설계 시 중요한 설계인자로 활용 가능할 것으로 판단된다.



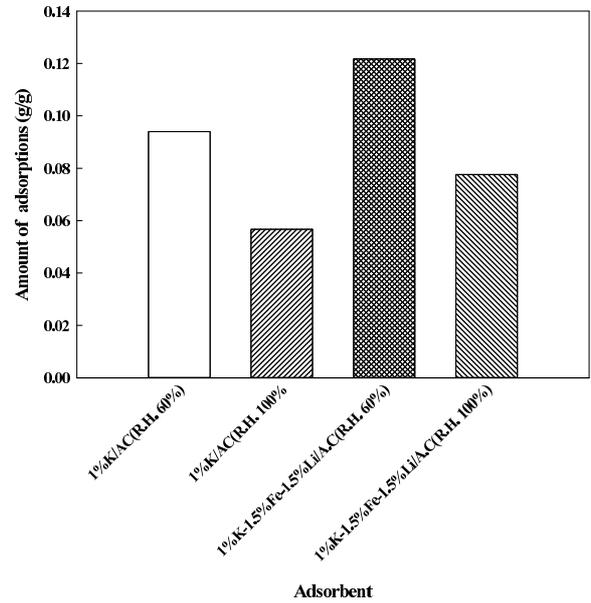
**Figure 8.** Effect of the size of adsorbent on adsorption amount of H<sub>2</sub>S (g g<sup>-1</sup>) for impregnated A.C adsorbents (1%K-1.5%Fe-1.5%Li/A.C). (Experimental condition: H<sub>2</sub>S = 20 ppm, O<sub>2</sub> = 21%, R.H = 50 - 60%, adsorbent loadings = 0.1 g).

### 3.5. 상대습도 영향

활성탄을 기반으로 하는 흡착제의 경우 H<sub>2</sub>S 흡착 시 상대 습도에 의해 기체 내 포함된 수분이 흡착제의 표면에 수분막을 형성하여 흡착성능을 높인다고 알려져 있다. Hedden 등에 의하면 Figure 9과 같은 반응 메커니즘을 통해 H<sub>2</sub>S가 제거되는데 영향을 준다고 보고하였다[27]. 수분막 해리-흡착 메커니즘은 Equation (10 - 14)과 같이 표면에 흡착된 H<sub>2</sub>S와 산소는 생성된 수분에 해리되고 산소분자는 활성탄 표면에 반응 라디칼로 분해되어 흡착하게 된다. 또한 H<sub>2</sub>S 분자는 H<sup>+</sup>와 HS<sup>-</sup>로 분리되고 산소와 반응하여 하이드록실기를 생성하고, 황은 활성탄 표면에 흡착되는 일련의 과정을 거친다고 보고하고 있다. 그러나 수분은 대상 물질과의 경쟁흡착에 의해 기본적으로 흡착성능을 저하시키는 요소로써 작용한다고 알려져 있으나, 위와 같은 반응 메커니즘과의 영향을 고려한다면, 적정수준의 상대습도 조절이 흡착성능 유지에 중요한 인자로서 작용할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 환경기초 시설 내 흡착탑의 상대습도 조건은 처리시설 공정마다 상이

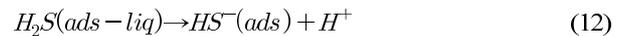


**Figure 9.** Mechanism of H<sub>2</sub>S adsorption on activated carbon with water film [24].



**Figure 10.** Effect of the relative humidity on adsorption amount of H<sub>2</sub>S (g g<sup>-1</sup>) for impregnated A.C. adsorbents (1%K/A.C, 1%K-1.5%Fe-1.5%Li/A.C). (Experimental condition: H<sub>2</sub>S = 20 ppm, O<sub>2</sub> = 21%, R.H = 50 - 60%, adsorbent loadings = 0.03 g).

하지만, 상대습도가 높은 스크리버 후단 적용 시 적용 가능성을 확인하고자 상대습도 60, 100%에서의 흡착성능을 비교하였으며, 그 결과를 Figure 10에 나타내었다.



성능 비교 결과 수분 존재 하에서 H<sub>2</sub>S의 흡착성능이 존재함을 확인하였지만, 상대습도가 100%로 수분이 공기 중 포화되었을 때 흡착성능이 상대습도 60% 대비 약 40% 저하됨을 확인하였다. 이는 Chiang et al. (2000)의 연구에서 상대습도가 0일 때 보다 50%일 때 흡착성능이 5배 이상 증가하였으나, 80%로 상대습도가 증가하였을 때는 흡착성능이 일부 감소한다는 결과와 부합하는 한다[11]. 위와 같은 연구결과를 통해 흡착성능의 감소는 존재하였지만, 상대습도가 100%인 조건 하에서도 흡착성능이 높게 유지됨에 따라 스크리버 후단과 같은 공정에 적용 가능할 것으로 판단된다. 그러나 흡착성능의 증진을 위해서는 흡착제의 충전량을 증가시키거나 흡착탑 전단에 수분 저감설비(보온, 승온장치, 실리카겔 등)를 추가적으로 적용하여 최적의 흡착성능을 나타내는 상대습도 조건으로의 제어가 필요할 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

KI 기반의 침착활성탄 흡착제의 흡착성능 증진을 위해 H<sub>2</sub>S와 결합 또는 반응하는 물질인 Fe, Li, 이온을 추가로 담지하였으며, 1%K-1.5%Fe-1.5%Li 로 조합 시 높은 흡착성능 증진을 확인하였다. 이는 XRD 분석을 통해 각 활성물질의 반응에 의한 것으로 판단된다. 흡착제의 열처리 온도 대비 질소로 열처리 하였을 때 흡착성능이 3배 이상 증가하였으며, 질소로 열처리 하였을 때, 비교적 작은 기공과 활성물질이 고르게 분포됨을 확인하였다. 본 흡착제는 화학적 활성에 의한 침착활성탄의 화학적 흡착특성 뿐만 아니라 활성탄 기공구조에 의한 물리적 흡착에 의한 성능도 공존하여 흡착성능이 나타남을 확인하였다. 최대 흡착량 상수(q<sub>m</sub>)값은 97.07로써 기존 KI 기반 침착활성탄 대비 6배의 흡착성능이 나타났으며, 물질전달속도와 흡착속도 간 평형에 의해 객관적인 흡착량(0.3 g g<sup>-1</sup> 이상) 확보됨을 확인하였다. 제조된 흡착제의 실 공정 적용 가능성을 판단하기 위하여 입자 크기에 따른 흡착제 성능 차이를 확인한 결과, 성능의 구배는 존재하나 시약급 활성탄 입자 크기를 가지는 활성탄의 개질 시에도 성능 증진이 뚜렷함을 확인하였다. 공정 내 존재하는 수분에 의한 영향을 확인한 결과 상대습도가 비교적 높은 60, 100%에서도 흡착성능이 존재함을 확인하였으며, 이를 통해 스크리버 후단과 같은 습도가 높은 실 공정에도 적용 가능할 것으로 판단된다.

#### 감사

본 연구는 2019학년도 경기대학교 대학원 연구원 장학생 장학금 지원에 의하여 수행하였음.

#### References

1. Park, G. H., Oh, G. Y., Lee, J. H., Jung, K. H., and Jung, S. Y., "Comparison of Odor Characteristics Emitted from the 3 Type of Sewage Treatment Plant," *Korean J. Odor Reseach & Eng.*, **4**(4), 196-206.
2. Lee, J. H., and Kim, D. K., "Application of Fungal Cultivation in Biofiltration Systems for Hydrogen Sulfide Removal," *J. Odor Indoor Environ.*, **17**(3), (2018).
3. Han, Y. S., Choi, W. J., Kim, T. J., Kim, I. G., and Oh, K. J., "Removal of Mixed Odor (H<sub>2</sub>S/CH<sub>3</sub>SH) using Char Adsorbent Made from Sewage Sludge," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **30**(11), 1132-1138 (2008).
4. Popoola, L. T., Grema, A. S., Latinwo, G. K., Gutti, B., and Balogun, A. S., "Corrosion Problems during Oil and Gasproduction and Its Mitigation," *Int. J. Ind. Chem.*, **4**(1), 35 (2013).
5. Park, D. S., Lim, J. Y., Cho, Y. G., Song, S. J., and Kim, J. H., "A Study on the Comparison on Adsorption Characteristics of Zeolite and DETOX for the Removal of H<sub>2</sub>S," *JKAIS*, **15**(7), 4675-4681 (2014).
6. Jung, C. K., "Utilization of Discarded Tree Debris for Commercial Production of Activated Carbon," *MAFRA*, (2000).
7. Kwon, W. T., "Preparation of High Attrition Resistance Sorbents on High Temperature Desulfurization," *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **2**(1), 709-712 (1996).
8. Min, H. K., Ahmad, T., Park, M., and Lee, S. S., "Physical Property with the Manufacturing Conditions of Activated Carbon for Mercury Adsorption," *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **31**(3), 302-314 (2015).
9. Adib, F., Bagreev, A., and Bandosz, T. J., "Effect of Surface Characteristics of Wood-based Activated Carbons on Adsorption of Hydrogen Sulfide," *J. Colloid Interface Sci.*, **214**, 407-415 (1999).
10. Laosiripojana, N., Sitthikhankaew, R., Predapitakkun, S., Kiattikomol, R. W., Pumhiran, S., and Assabumrungrat, S., "Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption by using Alkaline Impregnated Activated Carbons for Hot Fuel Gas Purification," *Energy Procedia*, **9**, 15-24 (2011).
11. Yan, R., Liang, D. T., Tsen, L., and Tay, H. J., "Kinetics and Mechanisms of H<sub>2</sub>S Adsorption by Alkaline Activated Carbon," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4460-4466 (2002).
12. Choi, D. Y., Lee, J. W., Jang, S. C., Ahn, B. S., and Choi, D. K., "Adsorption Dynamics of Hydrogen Sulfide in Impregnated Activated Carbon Bed," *Adsorption*, **14**(4-5), 533-538 (2008)..
13. Barelli, L., Bidini, G., Arespacochaga, N. D., Perez, L., and Sisani, E., "Biogas use in High Temperature Fuel Cells: Enhancement of KOH-KI Activated Carbon Performance Toward H<sub>2</sub>S Removal," *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 10341-10353 (2017).
14. Rakmak, N., Wiyaratn, W., Bunyakan, C., and Chungsiriporn, J., "Synthesis of Fe/MgO Nano-crystal Catalysts by Sol-gel Method for Hydrogen Sulfide Removal," *Chem. Eng. J.*, **162**, 84-90 (2010).
15. Perego, C., and Villa, P., "Catalyst Preparation Methods," *Catal. Today*, **34**, 281-305 (1997).
16. Cho, K. C., Im, Z. W., Cho, S. W., Song, J. S., and Oh, K. J., "A Study on the HS Removal using NACO Impregnated Activated Carbon (I) - The Evaluation of Adsorption Isotherm of HS on Impregnated Activated Carbon," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **21**(10), 2003-2011 (1999).
17. Luis, P. F. S. S., "Novel Separators and Electrodes for the Li-S system," Ph.D. Dissertation, Universidade de Lisboa, Portugal (2017).
18. Yumura, M., and Furimsky, E., "Hydrogen Sulphide Adsorption and Decomposition in the Presence of Manganese Nodules," *Appl. Catal.*, **16**(2), 157-167 (1985).
19. Zhao, J., Yang, L., Li, F., Yu, R., and Jin, C., "Structural Evolution in the Graphitization Process of Activated Carbon

- by High-pressure Sintering” *Carbon*, **47**(3), 744-751 (2009).
20. Belhachemi, M., and Addoun, F., “Effect of Heat Treatment on the Surface Properties of Activated Carbons,” *J. Chem.*, (2011).
21. Volesky, B., and Holan, Z. R., “Biosorption of Heavy Metals,” *Biotechnol. Prog.*, **11**(3), 235-250 (1990).
22. Suh, K. H., Ahn, K. H., Cho, M. C., Cho, J. K., Jin, H. J., and Hong, Y. K., “Sargassum Confusum for Biosorption of Pb and Cr,” *J. Korea Soc. Fish Ocean Technol.*, **34**, 1-6 (2001).
23. Choi, I. W., Kim, S. U., Seo, D. C., Kang, B. H., Sohn, B. K., Rim, Y. S., Heo, J. S., and Cho, J. S., “Biosorption of Heavy Metals by Biomass of Seaweeds,” *KJEA*, **24**, 370-378 (2005).
24. Langmuir, I., “The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, mica and platinum,” *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403 (1918).
25. Allen, S. J., and Brown, P. A., “Isotherm Analyses for Single Component and Multi-component Metal Sorption onto Lignite,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **62**(1), (1995).
26. Phillips, C. S. G., II (B). “Organic and Biochemical. The Chromatography of Gases and Vapours,” *Discuss. Faraday Soc.*, **7**, 241-248 (1949).
27. Hedden, K., Huber, L., and Rao, B. R., “Adsorptive Reinigung von Schwefelwasserstoffhaltigen Abgasen,” *VDI-Ber.*, **253**, (1976).