

하수슬러지 탄화물 흡착제를 이용한 혼합 악취(H₂S/CH₃SH)의 제거

한영석 · 최원준* · 김택준** · 김임경*** · 오광중†

부산대학교 환경공학과 · *한국에너지기술연구원 온실가스 연구센터 · **부산광역시청 정책기획실 · *** (주)세파필텍

(2008년 4월 30일 접수, 2008년 11월 4일 채택)

Removal of Mixed Odor(H₂S/CH₃SH) using Char Adsorbent Made from Sewage Sludge

Young-Suk Han · Won-Joon Choi* · Taek-Joon Kim** · Im-Gyung Kim*** · Kwang-Joong Oh†

Department of Environmental Engineering, Pusan National University

*Green House Gas Research Center, Korean Institute of Energy Research

Policy Planning Office, Busan Metropolitan City Hall · *Sefarfiltech Co.

ABSTRACT : The study was carried out to investigate adsorption characteristic on hydrogen sulfide (H₂S) and methylmercaptan (CH₃SH) odor gas using the char made by a thermal decomposition of sewage sludge. The fixed bed adsorption experiments of the optimum L/D ratio could be 1.0, and adsorption capacity and break point increased with the increase of temperature. A simultaneous adsorption characteristic of H₂S and CH₃SH increased in breakthrough time and adsorption capacity more than single adsorption experiment, and CH₃SH had higher effective diffusivities than H₂S in same condition. The adsorption capacity of CH₃SH increased with fast velocity. When it was compared the produced adsorbent with commercial activated carbon, As to adsorbent amount, it was H₂S 77% and CH₃SH 80% of commercial activated carbon.

Key Words : Hydrogen Sulfide, Methylmercaptan, Adsorbent, Adsorption Capacity, Sewage Sludge

요약 : 수슬러지의 열분해를 통해 생성된 char를 이용하여 황화수소(H₂S), 메틸머캡탄(CH₃SH) 복합악취를 제거하기 위한 흡착제를 제조하여 흡착특성을 살펴보았다. 고정층 반응기 실험에서 최적의 L/D ratio는 1.0이었으며, 온도의 증가에 따라 파괴점과 흡착능이 증가되었다. H₂S와 CH₃SH의 동시흡착 특성은 단일흡착 실험보다 파괴점에 도달하는 시간과 흡착량이 증가하였고, 동일 조건에서 CH₃SH이 H₂S보다 높은 유효확산계수 값을 가지므로 빠른 흡착속도로 인한 흡착능의 증가를 보였다. 또한 하수슬러지로부터 제조된 탄화물은 상업용 활성탄과 비교하여 H₂S 77%, CH₃SH 80%의 성능으로 혼합 악취성가스 제거가 가능할 것으로 판단된다.

주제어 : 황화수소, 메틸머캡탄, 흡착제, 흡착능, 하수슬러지

1. 서론

오늘날 폐기물 문제 중의 하나로 슬러지 발생량의 증가를 들 수 있다. 하수 슬러지의 처리현황을 보면 육상매립의 경우 2002년도에 12.3%에서 2005년도에 1.1%로 현저히 낮아진 반면, 해양투기의 경우 2002년도에 71.0%에서 2003년도에 71.7%, 2005년도에 76.8%로 여전히 가장 높은 처리 비율을 보이고 있다. 재이용 및 소각의 경우는 2005년도에 각각 10.7%, 11.4%를 차지하고 있다. 또한, 런던 협약과 교토의정서 등 국제협약은 각국의 하수 슬러지 해양투기를 강력히 규제하여 2008년 런던협약 '96의정서가 국내에 발효되어 2011년까지 해양투기량의 전량을 재이용 및 소각으로 전환할 계획이다.

한편, 소각의 대안으로서 하수슬러지 소각기술인 건조-열분해는 기존의 처리 방법들의 단점을 보완하여 소각 처리

시 발생하는 2차 오염물 및 소각 잔사를 발생시키지 않으며, 폐기물 처리시 필연적으로 발생하는 고형 잔류물(char)을 재활용하여 자원화 할 수 있는 기술들이 일본, 유럽 및 국내에서도 크게 대두되고 있다. 특히 고정층에서 생성된 탄화물을 활성화에 의해 비표면적을 더욱 개발하여 활성탄 대체물질로의 개발에 많은 관심을 가지고 있다.

본 연구의 대상인 황화수소(H₂S)와 메틸머캡탄(CH₃SH)은 대부분 화학공장, 축산농업, 사료 및 비료공장, 폐기물·하수·분뇨처리장 등에서 공통적으로 발생하는 악취의 원인 물질로 알려져 있으며, H₂S는 0.0005 ppm, CH₃SH은 0.0001 ppm의 매우 낮은 최소감지농도를 가져 민원의 대부분을 차지하고 있는 악취 분야에서 가장 문제가 되고 있는 실정이다. 그리고, 현재 흡착제를 이용한 단일 악취가스에 대해서는 많은 연구가 이루어지고 있지만 하나 이상의 복합 화합물로 구성된 악취처리에 대한 연구는 부족한 실정이다.¹⁾ 따라서, 하수슬러지의 열분해를 통해 생성된 char를 이용하여 대표적인 악취 황화합물인 H₂S와 CH₃SH를 동시에 제거함에 따라 하수슬러지 처리를 해양투기에서 열분해

† Corresponding author

E-mail: kjoh@pusan.ac.kr

Tel: 051-510-2417

Fax: 051-583-0559

로 전환함으로써 런던협약에 대응하고, 하수슬러지 탄화물의 재이용에 따른 악취 저감에 대한 경제적 부담이 줄어들 것으로 기대된다.

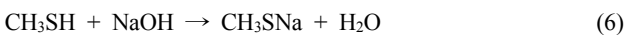
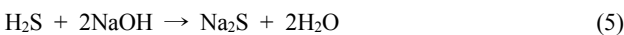
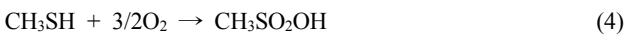
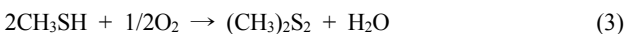
따라서 본 연구에서는 H₂S, CH₃SH를 선택적으로 흡착할 수 있는 하수슬러지 탄화물 흡착제를 제조하여 고정흡착층에서 H₂S와 CH₃SH의 흡착특성을 흡착 온도, aspect ratio (L/D)를 변수로 하여 흡착능에 미치는 영향을 살펴보고, 2 성분 혼합기체를 대상으로 경쟁흡착이 이뤄지는 두성분의 파과시간과 흡착량을 산출하여 흡착특성을 비교하고자 한다. 아울러, 제조된 흡착제를 일반 활성탄과 비교, 분석함으로써 악취가스 제거용 흡착제로써의 활용 가능성을 제시하고자 한다.

2. 이론적 고찰

2.1. H₂S와 CH₃SH 흡착 분해 메커니즘

일반활성탄의 표면은 비극성이며 흡착력이 본질적으로 단순히 van der waals 힘에 의한 물리흡착이기 때문에 H₂S나 NH₃ 등 비점이 낮은 성분에 대해서는 충분한 흡착성을 갖지 못한다. 따라서 활성탄 표면을 화학적으로 개질하거나 화학약품을 침착시켜 특정 성분에 대해 선택적 흡착을 가진 악취가스제거용 활성탄이 많이 이용된다.

일반 활성탄에 비휘발성 무기물인 수산화나트륨(NaOH)을 침착시킨 알칼리 침착활성탄은 산성가스용 활성탄으로 불리며 H₂S나 CH₃SH와 같은 산성가스와 접촉 산화하여 원소상 유황 또는 황산으로 흡착한다. 또한, CH₃SH은 흡착제 표면상 공기중의 산소, 그리고 물과 반응하여 O₂·, H₂O·, 그리고 H·의 라디칼을 생성하여 메틸설파이드로 전환되고 그 다음 메틸트리설파이드, 메틸테트라설파이드의 저비점 성분으로 변하며, 냄새가 적은 성분인 디메틸디설파이드로 전환되거나 촉매와의 산화반응 촉진으로 식 (3), (4)와 같이 메틸설포닉에시드(methylsulfonic acid)로 전환되는 복잡한 경로를 갖는다. 아울러, NaOH의 침착에 의한 악취물질 제어원리는 식 (5), (6)과 같은 반응을 통해 H₂S와 CH₃SH 등의 악취가스를 제거하게 된다.



2.2. 피흡착 물질의 성질 및 조건에 따른 흡착특성

흡착제를 사용할 경우 흡착제의 물성과 흡착되는 물질의

특성, 온도, 농도, 가스유량 등의 조건에 의해 흡착능이 변하며, 흡착 성능에 영향을 미치는 인자를 다음과 같이 설명하였다.

2.2.1. 온도의 영향

물리적인 흡착에 의한 것으로만 고려한다면 저온에서 흡착성이 증가하나, 기상 흡착에서는 피흡착 물질의 세공 확산이 흡착 속도를 지배하므로, 온도를 상승시켜 확산속도를 크게 하는 것이 흡착 속도에 영향을 미친다.^{2,3)} 일반적으로 일반활성탄의 경우 온도가 증가함에 따라 breakthrough time이 짧아지고, 흡착능이 감소하며, 이는 물리흡착의 경우 식 (7)의 van der waals 상호작용에 의해 흡착이 이루어지기 때문에 온도에 반비례하는 경향을 보인다.⁴⁾

$$V = -\frac{C}{r^6} \quad \text{여기서} \quad C \propto \frac{(\mu_1\mu_2)^2}{T} \quad (7)$$

그러나 침착흡착제는 온도가 증가함에 따라 침착물질과 피흡착 물질간의 화학적 반응 및 식 (8)과 같이 침착물질과의 충돌분율이 증가함에 따른 영향으로 breakthrough time이 길어지고 흡착능이 증가하는 경향을 보인다.⁴⁾ 여기서, f 는 충돌분율, E 는 활성화에너지(kJ/mol), R 은 기체상수 (L · atm/mol · K), T 는 온도(K)이다.

$$f = e^{-E/RT} \quad (8)$$

2.2.2. 농도의 영향

농도가 증가함에 따라 흡착량도 지수 함수적으로 증가한다. 이는 식 (9)와 같이 흡착질의 농도가 높을수록 활성탄 세공으로의 확산속도가 증가하며, 식 (10)과 같이 반응물들간의 충돌속도도 반응물 농도에 비례하여 증가하기 때문이다.⁴⁾

$$J = -D_p \frac{\partial C}{\partial x} \quad (9)$$

$$A+B \rightarrow C+D \quad \text{일 때, 충돌속도} \propto [A][B] \quad (10)$$

2.2.3. 가스유량의 영향

가스유량의 증가는 양론파과시간의 감소를 가져오며, 이는 식 (11)과 같이 유량이 증가할수록 Reynolds number가 증가하여 가스막에서의 물질전달이 활발히 이루어져 물질 전달 영역이 확대되고 흡착질이 흡착제에 흡착되어 흡착 평형에 도달하는 시간이 단축되므로 흡착질의 유출점은 흡착가스의 유속이 증가할수록 빨라지게 된다. 여기서, Re 는 Reynolds number(-), V 는 가스유속(m/s), D 는 반응기 직경(m), ν 는 동점성계수(m²/s), μ 는 점도(kg·m·s), ρ 는 밀도(kg/m³)이다.

$$Re = \frac{VD}{\nu} = \rho \frac{VD}{\mu} \quad (11)$$

Table 1. The compositions of metal oxides in sample

Sample	Unit : wt%	
	Sludge(dry basis)	Char
SiO ₂	16.44	11.49
Al ₂ O ₃	7.94	5.55
Fe ₂ O ₃	13.26	23.35
MnO	0.08	0.10
CaO	2.28	3.45
MgO	1.07	1.98
K ₂ O	0.59	1.09
Na ₂ O	0.42	1.84
P ₂ O ₅	7.08	13.72
TiO ₂	0.23	0.26
Lose on Ignition	49.9	34.55
Total-Sum	99.32	97.38

3. 실험재료 및 방법

3.1. 실험재료

본 연구에서 하수슬러지 원료는 부산광역시 J 하수 처리장으로부터 채취한 하수슬러지 탈수케이크를 이용하였으며, 건조된 하수슬러지와 열분해 후 char의 금속산화물 조성을 살펴보기 위하여 한국기초과학지원연구원 부산센터의 XRD (X-ray Diffraction Analysis; PHILIPS PW2400) 분석을 통하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 분석 결과, 열분해 전·후의 금속산화물 조성은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. CaO, MgO 등의 함유로 인해 char의 경우 염기성을 나타낼 수 있는 것으로 알려져 있으며, 이는 Ca와 Mg 등의 물질이 제조과정상 산소 및 물과 결합해 성분변화를 일으킨 것으로 판단된다.

한편, 제조된 촉각 활성탄의 성능 확인을 위하여 상업용 활성탄(SGF-100, 삼천리활성탄소(주))을 사용하여 비교 분석하였다.

3.2. 장치 및 방법

실험장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 크게 반응부, 모사가스제조부, 가스분석부 그리고 배가스처리부로 구성되어 있고, 반응기는 내경 14 mm의 pyrex관을 사용하였다. 반응기의 온도를 일정하게 유지하기 위해 반응기 주위에 heating coil을 감은 후 전압조절기를 이용하여 온도를 조절하였으며, 온도지시계를 설치하여 온도를 확인하였다.

주입가스는 질량유량조절기(5850E, BROOKS Ins., 미국)를 이용하여 실험농도와 유량을 조절한 후 mixing chamber에서 혼합되어 반응기로 주입되며, 반응기를 나온 가스는 GC (Gas Chromatograph, 7890A, Agilent)를 사용하여 분석하였다.

GC는 7890A와 FPD (Flame Photometric Detector)로 구성된 장비를 이용하였으며, 칼럼은 J&W 123-503E column (60 m×0.5 mm×0.32 um)을 사용하였다. 조업조건은 GC의

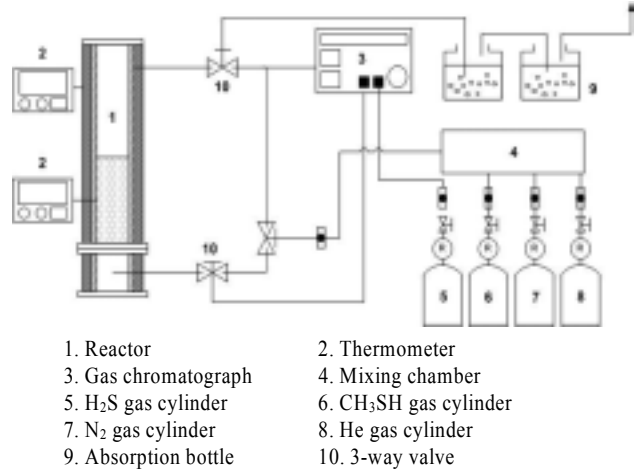


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

carrier gas로서 He의 흐름은 200 mL/min을 유지하고, oven 내 온도는 200℃에서 등온시킨 후 분석하였다. 아울러, In-jector와 Detector의 온도는 각각 100℃, 200℃이고, 시료는 six-way valve를 이용하여 GC 내부에 주입시켰다.

한편, 하수슬러지는 정영현 등^{5,6)}이 제시한 실험장치 및 방법에 따라 탄화하였으며, 생성되어진 탄화물과 coal tar pitch를 100 mesh 이하로 분쇄하여 이를 6 : 4의 비율로 혼합한 후 압축 성형을 위해 유압프레스를 사용하였다. 성형된 pellet type의 압축탄은 10℃/min의 승온속도, 600℃, 90 min의 등온 조건에서 열처리 시켰으며, 이후 NaOH, KOH 용액에 각각 담고 2시간 동안 교반과 함께 끓여 무기물성분을 제거하였다.

활성화는 수평로에서 질소분위기에서 승온속도 10℃/min으로 원하는 활성화 온도(650~850℃)까지 온도를 올리고 90 min 동안 유지시켜 활성화 시켰다. 또한 등온 후 알루미나 관 내부의 온도가 실온이 될 때 까지 계속해서 질소 가스를 주입하였다.⁵⁾

제조된 흡착제의 물리적 특성으로 요오드 흡착능을 수행하였으며, 각 조건에서 생성된 흡착제의 세공구조를 확인하기 위해 BET (ASAP 2010 V 5.02 E)분석으로 세공의 발달구조, 비표면적, 세공부피 등의 특성을 고찰하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 흡착제의 물리적 특성

무기물 제거 실험에 의해 제조된 흡착제의 성능을 평가하기 위하여 활성화 온도에 따른 활성탄의 특성인 요오드 흡착능을 살펴보았으며, 이를 Fig. 2에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 활성화온도 650~850℃ 범위로 변화함에 따라 활성화 온도의 증가에 따라 요오드흡착능은 증가되며, 800℃일 때 KOH의 경우 628 mg/g, NaOH의 경우 652.1 mg/g으로 가장 높았다. 이는 열분해 잔유물인 char에 알칼리 금속 화합물을 첨가함에 따라 char의 탄소가 쉽게 CO로 방출되어 세공을 확장시킨 것으로 판단된다. 또한, 알

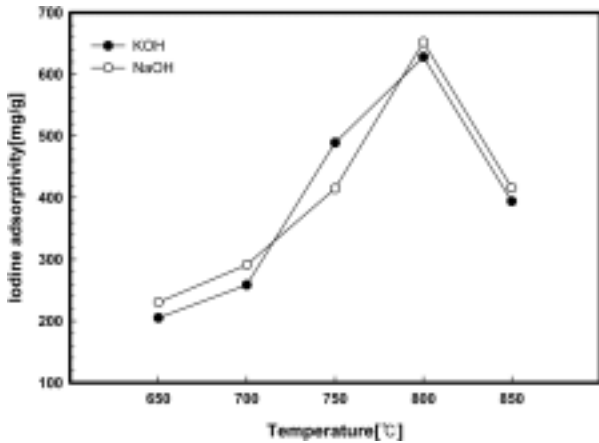


Fig. 2. Characteristics of iodine adsorptivity with activation temperature.

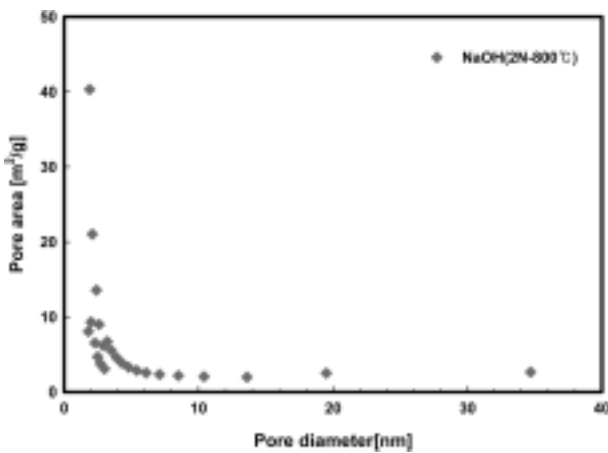


Fig. 3. Incremental pore area of adsorbents with pore size calculated by BJH method.

Table 2. Physical properties of activated carbon and manufactured adsorbent

Properties	unit	SGF-100	Manufactured adsorbent
Raw material	-	Coconut	Sewage sludge
Iodine Adsorptivity	mg/g	1100	652.1
pH	-	8~10	8~11
Specific surface area	m ² /g	900~1200	525.38
Total pore volume	cc/g	0.7~2.45	2.36

칼리 금속 활성화제를 이용하여 활성화 시 탄화물 표면에서 부착되어 있는 금속물질이 고온의 활성화 조건에서 알칼리 금속 증기로 증발하므로 비표면적을 더욱더 증가시키는 것으로 판단된다. 아울러, 850°C 이상에서는 용융에 의한 기공막힘 현상으로 인하여 비표면적이 오히려 감소하는 것으로 나타났다.⁵⁾

흡착제의 가장 중요한 특징 중의 하나는 표면적과 세공 분포이다. 800°C에서 가장 높은 요오드흡착능을 가진 NaOH로 활성화 시킨 흡착제의 비표면적 결과 525.38 m²/g으로 나타났으며, 이는 상업용 활성탄의 3급 기준(500~600 m²/g)과 비슷한 수치이다. 또한 흡착제를 BJH법에 의해 기공의

크기에 따른 표면적을 Fig. 3에 나타낸 결과 세공 발달구조가 2 nm 부근의 기공의 분포도가 높아 micropore의 형성이 활발한 것으로 나타났다. 한편, Table 2는 일반활성탄과 제조된 흡착제의 물리적특성을 비교하여 나타낸 것이다.

4.2. 흡착제의 H₂S와 CH₃SH의 제거

4.2.1. 형상비(aspect ratio)의 영향

흡착제 충전량에 따른 H₂S와 CH₃SH에 대한 흡착특성을 알아보기 위하여 각각 농도 200 ppm, 가스유량 200 mL/min, 온도 20°C의 실험조건에서 형상비(Aspect ratio) 0.5, 1.0, 1.5로 변화에 따른 배출농도비의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 고정층 높이에 따른 각각의 파과점은 H₂S의 경우 3, 28, 35 min, CH₃SH의 경우 18, 48, 68 min으로 흡착제가 충전된 높이에 따라 비례함을 보이고 있으며 유출되는 흡착질 가스농도가 유입가스 농도의 절반이 되는 양론과과시간(soichiometric time)도 H₂S의 경우 33, 76, 81 min, CH₃SH의 경우 85, 165, 197 min으로 증가하였다. 이는 형상비가 커질수록 흡착제 충전층 높이에 비례하여 흡착할 수 있는 영역의 길이가 증가하여 흡착질에 대한 흡착용량이 늘어나기 때문으로 판단된다.⁴⁾

Fig. 5는 Fig. 4의 결과로부터 형상비(0.5, 1.0, 1.5)에 따른 흡착능(흡착제 단위질량당의 황화수소 흡착량)을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 흡착능은 형상비가 증가할수록 증가하여 H₂S의 경우 각각 0.059, 0.138, 0.143 mmole/g, CH₃SH의 경우 각각 0.221, 0.273, 0.276 mmole/g로 형상비 0.5에서 1.0로는 높은 증가율을 보이다가 1.0에서 1.5로는 거의 일정하게 되는 특성을 보였으며, 이러한 결과로부터 최적의 형상비는 1.0인 것으로 판단된다. 아울러, H₂S제거 실험과 비교시 파과시간이 증가하였고, 형상비에 따른 흡착능은 약 4~2배 증가하는 것으로 나타나므로 H₂S와 CH₃SH의 동시 제거시 CH₃SH는 H₂S보다 오랜 시간 동안 지속적으로 제거가 가능할 것으로 판단된다.

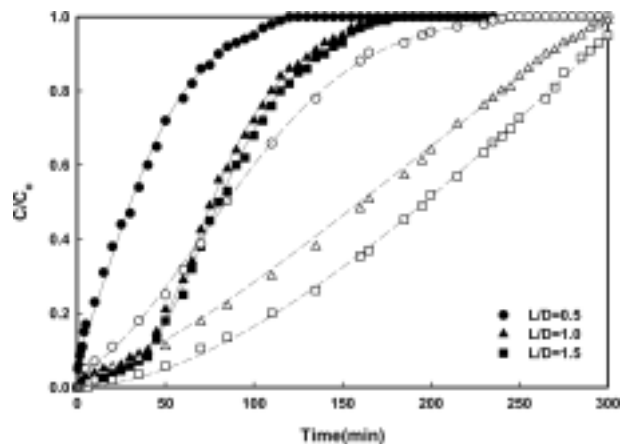


Fig. 4. Breakthrough curve of H₂S and CH₃SH adsorption for various aspect ratios (closed symbols : H₂S, open symbols : CH₃SH).

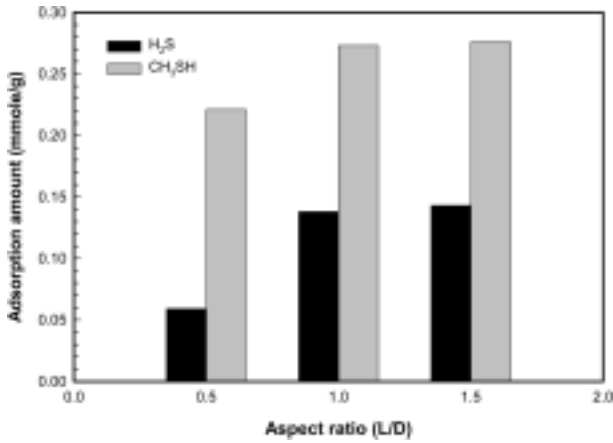


Fig. 5. Adsorption amount of H₂S and CH₃SH with variation of aspect ratio (L/D).

4.2.2. 흡착온도(temperature)의 영향

흡착온도에 따른 H₂S와 CH₃SH에 대한 흡착특성을 알아보기 위하여 각각의 농도 200 ppm, 가스유량 200 mL/min, L/D=1의 조건에서 흡착층 내 온도(20, 40, 60°C) 변화에 따른 배출농도비의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 일반적으로 흡착실험에서 일반 활성탄의 경우 물리적 흡착에 따라 식 (7)로 표현되는 van der waals 상호작용에 의해 흡착이 이루어지기 때문에 온도가 증가함에 따라 breakthrough time이 짧아지고, 흡착능이 감소하는 등 흡착 능력은 온도에 반비례하는 경향을 보인다. 그러나, Fig. 6에 나타낸 바와 같이 침착된 흡착제는 일반 흡착제와는 반대로 온도가 20, 40, 60°C로 증가함에 따라 breakthrough time이 H₂S 흡착시 각각 약 30, 40, 68 min, CH₃SH 흡착시 각각 20, 65, 90 min으로 길어지고 Fig. 7에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 흡착량 역시, H₂S 흡착시 각각 0.14, 0.16, 0.19 mmole/g, CH₃SH 흡착시 각각 0.26, 0.29, 0.31 mmole/g으로 증가되는 경향을 나타내었다. 이는 2.2.1절에서 제시한 바와 같이 침착흡착제는 온도가 높을수록 침착물질과 반응하는 피흡착 물질간의 화학반응의 영향(식 (5), (6)) 및

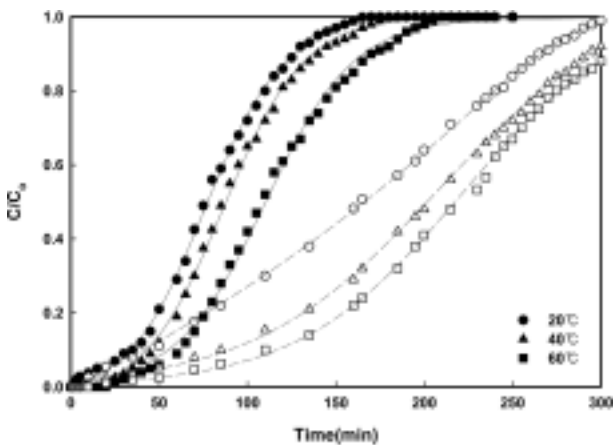


Fig. 6. Breakthrough curve of H₂S and CH₃SH adsorption for various temperature (closed symbols : H₂S, open symbols : CH₃SH).

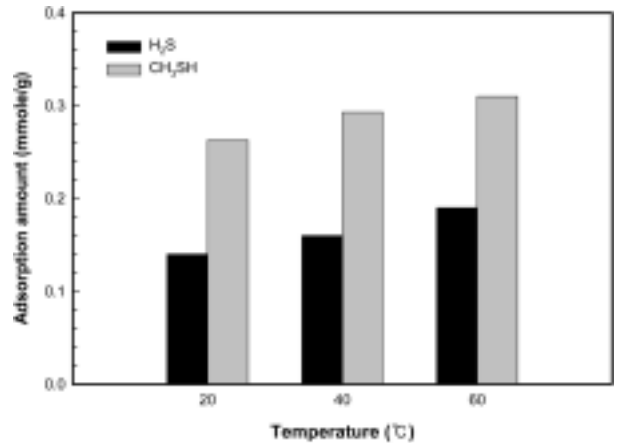


Fig. 7. Adsorption amount of H₂S and CH₃SH with variation of temperature.

피흡착물질이 활성화 장벽을 넘어 반응을 일으키기에 충분한 충돌에너지를 가지는 충돌분율(식 (8))이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.^{4,7)}

4.3. 흡착제의 H₂S와 CH₃SH 동시제거

침착 흡착제에 의한 H₂S, CH₃SH의 동시흡착 특성을 알아보기 위하여 L/D=1, 유량 200 mL/min, 온도 60°C의 실험조건에서 H₂S와 CH₃SH의 농도를 각각 200 ppm 주입에 따른 가스의 배출농도비를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 혼합가스 H₂S/CH₃SH에 대한 흡착시 파과점에 도달하는 시간은 H₂S가 100 min, CH₃SH가 172 min으로 나타났다. 아울러, Fig. 8의 결과로부터 각 악취물질의 흡착량을 산정한 결과, H₂S와 CH₃SH 각각의 흡착량은 0.34, 0.45 mmole/g으로 CH₃SH가 H₂S에 비해 높은 흡착능을 나타내었으며, CH₃SH의 경우 단일 흡착실험 시 보다 약 1.5배 높은 흡착능을 보였다. 이는 Chiang et al.⁸⁾의 연구에 따르면, 같은 농도와 온도에서 CH₃SH의 유효확산계수(1.03×10⁻⁷ cm²/s)는 H₂S의 유효확산계수(3.89×10⁻⁸ cm²/s)보다 높은 것으로 나타나 흡착제 표면에 빠르게 경쟁 흡착되고, 흡착능 또한 높게 나타난 것으로 판단된다. 그리고,

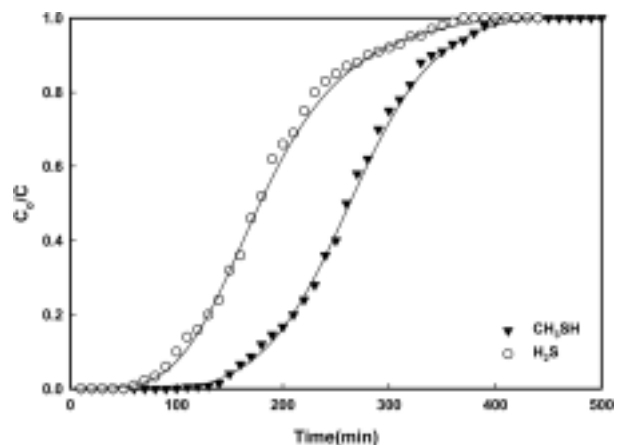


Fig. 8. Breakthrough curve of H₂S and CH₃SH during the simultaneous adsorption of H₂S and CH₃SH.

CH₃SH은 (S-H) polar functional group과 (C-H) non-polar functional group를 가지고 있어 H₂S와 CH₃SH을 동시 제거할 경우 CH₃SH이 높은 흡착능을 나타낸 것과 같은 결과를 나타낸 것으로 판단된다. 또한, Turk et al.⁹⁾은 H₂S와 CH₃SH을 제거할 경우, 각각의 제거 메커니즘에 따른 CH₃SH 제거시 H₂S의 상호작용 및 활성탄에 침착된 NaOH는 동시 제거시 발생 할 수 있는 경쟁 반응을 억제하여 활성탄의 흡착용량 증가에 따른 반응 효율을 증가시킬 수 있다고 보고한 결과와 일치하였다.

4.4. 흡착제와 상업용 활성탄의 비교

제조된 침착 흡착제와 상업용 활성탄(A.C)의 성능을 비교하기 위해 L/D=1, 유량 200 mL/min, 온도 60℃의 실험 조건에서 H₂S와 CH₃SH의 농도를 각각 200 ppm 주입에 따른 혼합가스의 제거실험을 수행하여 시간에 따른 가스 배출농도비의 관계로써 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 각 흡착제에 대한 혼합가스 H₂S와 CH₃SH의 파과점(break through point)에 도달하는 시간은 H₂S의 경우, 제조된 침착 흡착제는 100 min, 상업용 활성탄은 132 min, CH₃SH의 경우, 제조된 침착 흡착제는 172 min, 상업용 활성탄은 205 min으로 제조된 침착 활성탄은 상업용 활성탄에 비해 약 30 min 빠른 파과점을 보였다. 아울러, Fig. 9의 결과로부터 각 악취물질의 흡착량을 산정한 결과, 제조된 침착 활성탄의 H₂S와 CH₃SH 각각의 흡착량은 0.34, 0.45 mmole/g으로, NaOH를 침착함으로써 알카리 성질로부터 중화성질이 이용되어 일반 상업용 활성탄의 80% 수준까지 된 것으로 판단되며, 이는 물리적 흡착과 화학적 흡착이 동시에 이루어져 국내하수처리장의 혐기성 소화조 등에서 사용가능성이 기대된다.

5. 결론

하수슬러지의 열분해를 통해 생성되는 char를 이용하여 H₂S, CH₃SH 복합악취를 제거하기 위한 흡착제를 제조하여

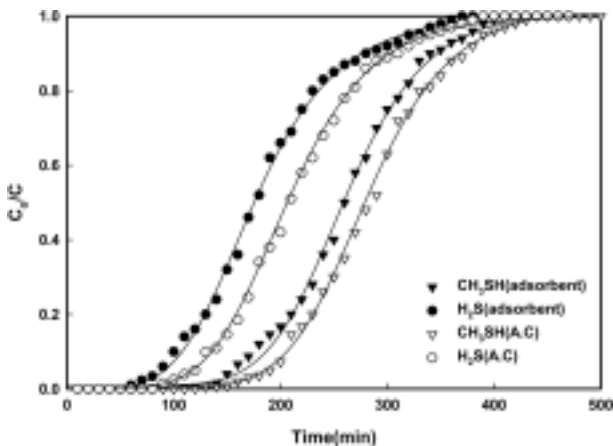


Fig. 9. Breakthrough curve of H₂S and CH₃SH for activated carbon and adsorbent.

H₂S 및 CH₃SH에 대한 흡착특성에 대해 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 하수슬러지 열분해를 통해 생성된 char를 이용하여 2 N NaOH, 800℃ 조건에서 활성화시킨 흡착제의 물리적 특성을 살펴본 결과, 입상활성탄 한국 산업규격기준의 72% (요오드흡착능), 58%(비표면적)의 효능을 가지는 것으로 나타났다. 2 nm 부근의 미세기공이 생성 되어 기상·액상 오염물 제거 및 악취제거를 위한 기존 활성탄을 대체할 수 있을 것으로 판단된다.
- 2) 고정층 반응기 실험에서 유입가스농도와 흡착제의 충전량에 따른 H₂S와 CH₃SH 가스의 흡착특성을 알아본 결과, L/D에 따른 실험에서 L/D=0.5인 경우에는 급격한 흡착능의 감소가 나타났으며 L/D=1.0인 경우에는 L/D=1.5와 거의 유사한 값을 나타내어 최적의 L/D ratio는 1.0이었다.
- 3) 고정층 반응기 실험에서 흡착온도에 대한 H₂S와 CH₃SH 흡착특성을 고찰하기 위하여 실험온도를 변화시키면서 실험을 수행한 결과, 흡착제 내의 NaOH에 의한 화학적 흡착으로 온도의 증가에 따라 파과점과 흡착능이 증가하였으며, 하수처리장의 소화조와 같은 고온의 악취가스 발생하는 공정 적용 시 일반활성탄에 비해 높은 흡착제의 성능 향상이 기대된다.
- 4) 제조된 흡착제를 이용하여 H₂S, CH₃SH의 동시흡착 특성을 살펴본 결과, 흡착질의 촉매작용에 의해 단일흡착 실험보다 파과점에 도달하는 시간과 흡착량이 증가하였으며, 동일 조건에서 메틸머캡탄이 황화수소보다 높은 유효 확산계수 값을 가지므로 보다 빠른 흡착속도로 인한 흡착능의 증가를 보였다. 또한 상업용 활성탄과 비교실험 결과, 흡착량이 상업용 활성탄의 77%(H₂S), 80%(CH₃SH)로 혼합 악취성가스 제거가 가능할 것으로 판단된다.

사사

본 논문은 2007년도 두뇌한국 21 사업에 의하여 지원되었습니다.

참고문헌

1. 한국에너지기술연구소, 수처리제 개발(농산물을 이용한 활성탄), (1997).
2. International Agency for Research on Cancer, Overall Evaluation of Carcinogenicity : An Updation of Monographs, 1, 156~160(1987).
3. National Institute of Occupational Safety and Health, Registry of Toxic Effects of Chemical substances (RTECS), (1978).
4. 조기철, 임주원, 조상원, 송주석, 오광중, “Na₂CO₃ 침착활성탄을 이용한 H₂S제거에 관한 연구(I),” 대한환경공학회

- 지, **21**(10), 2003~2011(1999).
5. 정영현, 조기철, 강동효, 김이광, 박창웅, 오광중, “유동층 반응기에서 하수슬러지의 건조 및 탄화특성에 관한 연구,” *대한환경공학회지*, **28**(7), 746~751(2006).
 6. Choung, Y. H., Cho, K. C., Choi, W. J., Kim, S. G., Han, Y. S., and Oh, K. J., “Attrition of sewage sludge and sludge-based char in a fluidized bed reactor,” *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(4), 660~663(2007).
 7. Roberts, G. A. F., *Chitin Chemistry*, Macmillan Press, LTD, London, 21(1992).
 8. Chiang, H. L., Tsai, J. H., Chang, D. H., and Jeng, F. T., “Diffusion of hydrogen sulfide and methyl mercaptan onto microporous alkaline activated carbon,” *Chemosphere*, **41**, 1227~1232(2000).
 9. Turk, A., Sakalis, E., Rago, O., and Karamitsos, H., “Activated carbon systems for removal of light gases,” *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **661**, 221~228(1992).
 10. Digiano F. A., Baldauf, F. B., and Sountheimer, H., “A simplified competitive equilibrium adsorption. model 1,” *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1667~1676(1978).