

## 생물가스속에서 류화수소를 제거하기 위한 흡착제에 대한 연구

임정길, 박철수, 전순진

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《전력문제를 해결하는데 전당적, 전국가적힘을 넣어야 합니다. 지금 있는 발전소들을 정비보강하고 만부하로 돌려 전력생산을 최대한 늘이며 단천발전소건설을 비롯하여 발전능력을 새로 더 조성하기 위한 투쟁과 자연에너지를 적극 리용하여 긴장한 전력문제를 풀기 위한 사업을 힘있게 밀고나가야 합니다.》

전력생산에 생물가스를 리용하는데서 제기되는 과학기술적문제를 적극 풀어나가는것은 자연에너지를 리용하여 긴장한 전력문제를 해결하는데서 중요한 의의를 가진다.

생물가스속에 존재하는 류화수소를 제거하는데서 중요한 문제는 현재 생물가스공장들에서 쓰이고있는 류화수소흡착제의 재활성화문제를 해결하는것이다.[1-3]

우리는 생물가스에서 류화수소제거를 위한 흡착제에 대한 기초연구를 하였다.

### 1. ㄷ돼지공장 생물가스정제에 리용되는 흡착제의 특성

흡착제의 화학조성 ㄷ돼지공장 생물가스정제에 리용되고있는  $H_2S$ 흡착제의 화학조성을 주사전자현미경으로 분석한 결과는 표 1과 같다.

표 1. 탈활성화된  $H_2S$ 흡착제의 화학조성(%)

위치	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Fe	Cu
001	8.19	50.83	0.85	0.75	0.86	8.25	18.07	0.30	11.70	0.21
002	7.01	53.11	0.83	0.44	1.27	8.52	18.57	0.24	9.90	0.12

표 1에서 보는바와 같이  $H_2S$ 흡착제의 매 위치 001, 002에서 류황의 함량은 8.25, 8.52%로서 이 류화수소흡착제가 탈활성화되었다는것과 분석한  $H_2S$ 흡착제가 철과 칼시움의 산화물이라는것을 알수 있다. 또한 탄소도 존재하는데 이것은 생물가스를 정화하는 과정에 흡착제에 흡착된 성분들이다.

흡착제의 열특성 탈활성화된  $H_2S$ 흡착제의 시차열분석곡선은 그림 1과 같다.

탈활성화된  $H_2S$ 흡착제의 시차열분석조건은 다음과 같다.

검출기 《Shimazu DTA-50》, 가열속도  $25^{\circ}C/min$ , 유지온도  $900^{\circ}C$ , 시료량 8.68mg.

그림 1에서 보는바와 같이 탈활성화된  $H_2S$ 흡착제를  $25^{\circ}C/min$ 의 속도로 가열할 때  $50^{\circ}C$ 와  $150^{\circ}C$ 근방에 흡열봉우리가,  $200\sim 700^{\circ}C$ 의 온도구간에 전반적인 발열봉우리가 나타났다. 발열봉우리의 극대에서 온도는  $608^{\circ}C$ 이다. 흡열봉우리는 탈활성화된  $H_2S$ 흡착제를 가열할 때

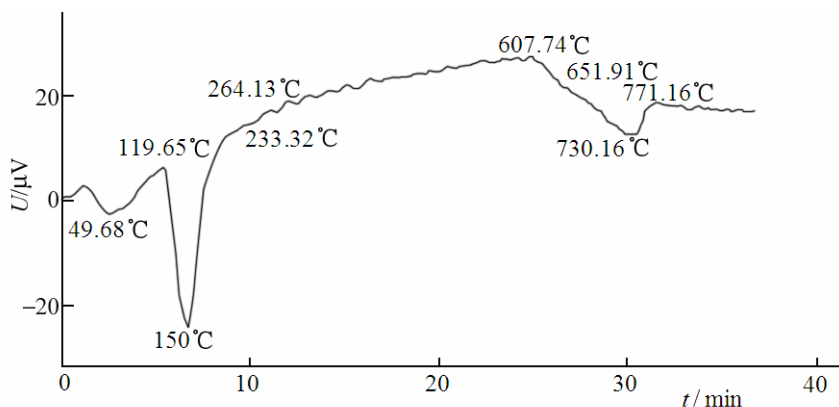


그림 1. 탈활성화된  $\text{H}_2\text{S}$  흡착제의 시차열분석곡선

흡착제 속에 존재하는 물이 탈수되는 과정을 나타내며 전반적인 발열봉우리는 흡착제 속에 존재하는 류황과 탄소성분이 연소되는 과정을 나타낸다.

## 2. 탈활성화된 류화수소흡착제의 재활성화

$\text{H}_2\text{O}_2$ 에 의한 재활성화 우선 탈활성화된  $\text{H}_2\text{S}$  흡착제를 2.0g 평량하여 20mL들이 비커에 넣고 여기에 5mL의 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 을 피펫으로 분취하여 첨가하였다.

다음 전열기로 활성화온도를  $80^\circ\text{C}$ 로 보장하면서 60min동안 탈활성화된 흡착제를 재활성화하였다.

실험결과에 의하면 탈활성화된 흡착제에 과산화수소를 첨가하였을 때 흡착제겔면에서 기체가 실험하는 전기간 발생하였다. 이것은 흡착제에 흡착된 류황이 과산화수소와 반응하면서  $\text{H}_2\text{S}$ 가 발생[4]하기때문이다. 탈활성화된 흡착제에 과산화수소를 첨가하고  $80^\circ\text{C}$ 에서 60min동안 가열하는 과정에  $\text{H}_2\text{S}$  흡착제가 과산화수소에 23% 용해되었다.

$\text{HNO}_3$ 에 의한 재활성화 탈활성화된  $\text{H}_2\text{S}$  흡착제를 2.0g 평량하여 20mL들이 비커에 넣고 여기에 5mL의 5mol/L  $\text{HNO}_3$ 을 피펫으로 분취하여 첨가하였으며 이와 같은 조건에서 재활성화하였다.

이때에도 역시 흡착제에 흡착된 류황이 질산과 반응하여  $\text{H}_2\text{S}$  기체가 실험전기간 발생하였으며  $\text{H}_2\text{S}$  흡착제가 질산에 용해되는 현상이 나타났다.

공기중소성에 의한 재활성화 실험장치는 공기수송을 위한 압축기와 탈활성화흡착제가 들어있는 불수강으로 된 재활성화기구, 전열기로 구성하였다.

먼저 50g의 탈활성화된  $\text{H}_2\text{S}$  흡착제를 재활성화기구에 넣고 조립한 다음  $600\sim 700^\circ\text{C}$ 의 온도로 가열된 전열로에 넣는다.

다음 공기를 일정한 류속으로 주입하면서  $600\sim 700^\circ\text{C}$ 의 온도에서 2h동안 재활성화를 진행한다.

탈활성화된  $\text{H}_2\text{S}$  흡착제는 황색이지만 공기중에서 재활성화하면 재색으로 변한다. 이때 기체는 생기지 않는다.

이상의 재활성화실험에서 보는바와 같이 ㄷ 돼지공장의  $\text{H}_2\text{S}$  흡착제는 과산화수소나 질산에 의한 재활성화가 불가능하며 공기중소성에 의한 방법만을 적용하여야 한다는것을 알 수 있다.

### 3. 재활성화한 H<sub>2</sub>S흡착제의 시차열분석

공기중에서 재활성화한 H<sub>2</sub>S흡착제의 시차열분석곡선은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 재활성화된 H<sub>2</sub>S흡착제를 25°C/min의 속도로 가열할 때 76°C와 125°C근방에 물의 탈수로 인한 작은 흡열봉우리가, 200°C~700°C의 온도구간에 전반적인 발열봉우리가 나타났다. 그러나 발열봉우리의 극대점에서 온도는 450°C근방으로서 탈활성화된 흡착제보다 발열봉우리의 극대점에서 온도는 148°C만큼 낮다. 다시말하여 탈활성화된 흡착제를 공기중에서 재활성화하면 흡착제속의 류황성분과 탄소성분이 연소되면서 흡착제의 활성이 재생된다[5, 6]는것을 보여준다.

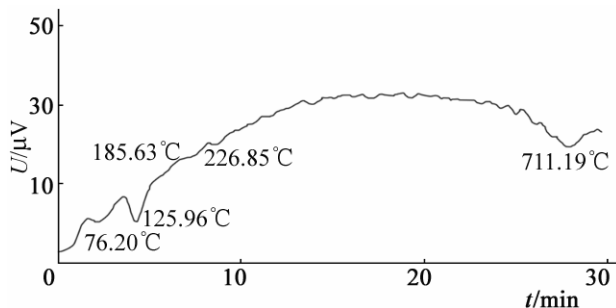


그림 2. 재활성화흡착제의 시차열분석곡선

재활성화된 H<sub>2</sub>S흡착제의 조성을 주사전자현미경으로 분석한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 재활성화된 H<sub>2</sub>S흡착제의 화학조성(%)

위치	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu
006	17.18	45.99	1.21	0.51	1.14	8.00	5.10	0.35	0.22	19.70	0.60
007	10.67	40.56	1.91	0.94	2.07	3.41	3.09	0.30	0.46	36.16	0.42

표 2에서 보는바와 같이 재활성화된 H<sub>2</sub>S흡착제에서 류황의 함량은 흡착제의 위치에 따라 다르며 재활성화과정에 흡착제의 위치 007에서 류황의 함량은 3.41%로서 감소하였다.

이것은 탈활성화된 H<sub>2</sub>S흡착제를 공기중에서 재활성화하는 과정에 흡착제속의 류황이 제거된다는것을 보여준다. 또한 류황이 흡착제의 모든 위치에서 완전히 제거되도록 합리적인 재활성화조건을 해명하여야 한다는것을 알수 있다.

### 맺 는 말

1) C 돼지공장 생물가스정제에 리용되는 H<sub>2</sub>S흡착제의 열특성과 화학조성을 밝혔다. H<sub>2</sub>S흡착제의 주사전자현미경분석자료에 의하면 H<sub>2</sub>S흡착제의 매 위치 001, 002에서 류황의 함량은 8.25, 8.52%로서 탈활성화되었으며 H<sub>2</sub>S흡착제는 철과 칼시움의 산화물이라는것을 해명하였다.

2) 탈활성화된 H<sub>2</sub>S흡착제의 재활성화방법과 조건을 해명하였다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>과 HNO<sub>3</sub>에 의한 재활성화는 불가능하며 공기중소성에 의한 재활성화방법만을 적용하여야 한다. 재활성화조건은 공기를 일정한 류속으로 통과시키면서 600~700°C에서 2~3h 동안 소성하는것이다.

재활성화과정에 흡착제에서 류황의 함량은 8.25%로부터 3.41%로 감소되었다. 이로부터 탈활성화된 H<sub>2</sub>S흡착제를 공기중에서 재활성화하는 과정에 흡착제속의 류황이 제거되어 흡착제가 재활성화된다는것을 알수 있다.

## 참 고 문 헌

- [1] Sibel Ozdemir et al.; Separation and Purification Technology, **16**, 225, 1999.
- [2] M. P. Cal et al.; Carbon, **38**, 1767, 2000.
- [3] B. K. Acharya et al.; Bioresour. Technol., **99**, 4621, 2007.
- [4] A. Bouzaza et al.; Chemosphere, **54**, 481, 2004.
- [5] J. P. Boudou et al.; Carbon, **41**, 1999, 2003.
- [6] Sunil Kumar; Biogas, Intech, 360~363, 2012.

주체106(2017)년 4월 5일 원고접수

## **The Study on the Adsorbent for Removing H<sub>2</sub>S from Biological Gas**

*Im Jong Gil, Pak Chol Su and Jon Sun Jin*

We examined the thermoproperty and chemical composition of H<sub>2</sub>S adsorbent using for the biological gas refining. On the basis of the SEM analysis data we elucidated that sulfur contents of the adsorbent in the sites 001 and 002 are 8.25, 8.52% respectively and the adsorbent consists of oxides of iron and calcium.

We showed the reactivation method and condition of adsorbent. The reactivation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> is impossible and the reactivation of adsorbent by the calcination at the atmosphere can be only applied. The reactivation condition is calcinating for 2~3h at 600~700°C with passing the air at the certain flow rate. The sulfur content of the adsorbent was decreased from 8.25% to 3.41% during the reactivation process.

Key words: adsorbent, hydrogen sulfide, biological gas