

## 하수슬러지를 활용하여 제조한 흡착제의 고정흡착층에서의 H<sub>2</sub>S 흡착특성

박천동 · 윤주영 · 박영성<sup>†</sup>

대전대학교 환경공학과  
300-716 대전시 동구 대학로 62  
(2012년 2월 1일 접수, 2012년 3월 4일 채택)

### Adsorption Characteristics of H<sub>2</sub>S on Adsorbent Made by Sewage Sludge in Fixed Bed Adsorption Column

Chun-Dong Park, Ju-Young Youn and Yeong-Seong Park<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Daejeon University, 62 Daehak-ro, Dong-gu, Daejeon 300-716, Korea  
(Received 1 February 2012; accepted 4 March 2012)

#### 요 약

하수슬러지를 탄화 및 활성화처리하여 흡착제를 제조하였으며, 이를 이용한 황화수소 흡착특성을 고찰하였다. 제조된 흡착제에 대한 BET 및 SEM 분석, 요오드 흡착능측정 등의 물성분석을 실시하였으며, 황화수소를 대상으로 연속식의 고정흡착층을 이용한 파과특성을 고찰하였다. 실험변수로는 흡착온도(25~45 °C), 가스유량(0.1~2.0 liter/min), 가스농도(50~200 ppm), 형상비(L/D)(3~9) 등이 적용되었다. 실험결과, 하수슬러지는 탄화 및 활성화과정을 통해 커다란 성능향상이 이뤄짐을 알 수 있었다.

**Abstract** – H<sub>2</sub>S adsorption characteristics of adsorbent made by sewage sludge were investigated. For analyses of the manufactured adsorbent, various methods such as Iodine adsorptivity, scanning electron microscope (SEM), and measurements of BET surface area and pore volume were adopted. As the major adsorption characteristic, breakthrough curve was measured by using a continuous fixed bed adsorption column for operating variables such as adsorption temperature (25~45 °C), aspect ratio (L/D)(3~9), gas flow rate (0.1~2.0 liter/min) and H<sub>2</sub>S gas concentration (50~200 ppm). The experimental result showed that the carbonization and activation of sewage sludge are very important for the improvement in H<sub>2</sub>S adsorption capacity.

Key words: Sewage Sludge, Carbonization, Activation, Iodine Adsorptivity, H<sub>2</sub>S, Breakthrough Curve

#### 1. 서 론

인류의 산업화 이후 우리나라의 근대화가 진행되면서 80년대까지 두드러진 대기오염 물질은 아황산가스나 질소산화물이었다. 그러나 90년대에 들어오면서 광화학 스모그나 악취문제가 주된 대기오염 물질로 대두되기 시작하였다.

특히 악취는 불특정 다수의 사람들에게 심미적으로 불쾌한 영향을 미치는 동시에 생리적으로 호흡계, 순환계, 소화계, 생식계, 후각계에 지장을 초래하며, 심할 경우 알러지 반응의 촉진, 정신적 불안감으로 인한 증상의 악화 또는 회복을 저해시키는 인체에 유해한 물질이다. 악취 발생원은 대기오염 배출시설로 황화수소는 환경기초시설 및 공공시설 대부분의 현장에서 발생하는 대표적인 악취물질이다[1,2].

또 인구의 도시집중으로 인하여 각종 기초시설이 만들어지게 되었으며 상하수도처리장이 대표적인 예이다. 상하수도처리장은 물을 깨끗하게 처리함과 동시에 오염물을 고형화시켜 슬러지라는 새로운 오염물을 만들게 한다. 일부 산간지역 및 도시지역을 제외하고 대부분 하수처리장이 설치되어 있으며, 2000년도 기준 하수도 보급률이 70%를 상회하고 있다.

이러한 시설에서 발생하는 슬러지의 양이 2006년 기준으로 연간 170만톤을 상회하고 있다. 슬러지처리는 주로 해양투기에 의존해 왔으나, 런던조약에 의하여 2012년부터 해양투기가 금지되므로, 슬러지 처리 및 자원화에 대한 관심이 증가하고 있으며 최근에 건조소각, 퇴비화, 자원화재활용 등의 처리방법이 적극적으로 검토되고 있다[2,3].

본 연구에서는 하수슬러지 자원화 재활용을 위해 다양한 조건으로 소성(탄화처리)과 스팀화학적반응을 이용한 활성화를 통해 흡착제를 제조하였으며, 연속식의 고정흡착층에서 파과특성실험을 실시하여 슬러지흡착제의 황화수소 흡착특성을 고찰하였다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: yspark@dju.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 서울과학기술대학교 손재익 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

## 2. 실험

### 2-1. 흡착제 제조

하수슬러지를 100 °C 건조로에서 1시간 동안 건조시킨 후 550 °C 소성로에서 질소를 공급하면서 2시간 동안 탄화시킨다. 탄화된 슬러지는 스팀활성화 장치를 이용하여 800 °C 조건하에서 탄화슬러지에 1시간 동안 50 liter의 물을 스팀으로 변환시켜 공급하여, 탄소와 수분의 화학반응으로 일산화탄소와 수소가스가 발생하게 되며 이 과정에서 비표면적이 넓어지고, 기공생성이 이뤄진다[3]. Fig. 1은 여러 가지 제조공정을 나타낸 것이며, Table 1은 처리조건과 그에 따른 시료종류를 구분하여 나타낸 것이다.

### 2-2. 흡착제의 물리·화학적 특성

#### 2-2-1. 비표면적 측정(BET)

제조된 흡착제의 비표면적과 세공크기 등을 알아보기 위해 BET (Brunauer, Emmet, Teller) 질소 흡·탈착력을 이용한 M-P (Multi-Point) 법으로 측정하였으며, 분석기는 Micromeritics 사의 Gemini V를 사용하였다.

#### 2-2-2. 전자현미경 분석(SEM)

SEM 분석은 전자빔과 표면의 상호작용으로 발생하는 여러 종류의 신호로부터 표면특성을 조사하는 분석법으로, 제조된 흡착제의 표면변화를 알아보기 위해 Philips XL-30을 사용하였다.

#### 2-2-3. 요오드 흡착능 측정

제조된 흡착제의 흡착성능을 평가하기 위해 한국공업규격(KS M 1802)의 활성탄 시험방법에 따라 요오드 흡착능을 측정하였다[4].

### 2-3. 고정흡착층에서 HS 흡착특성

#### 2-3-1. 흡착제 및 흡착질

본 고정층 흡착실험의 흡착제 시료로는 슬러지탄화물(SG-1), 스팀으로 활성처리된 활성화슬러지(SG-2), 비교군으로 기존의 활성탄(AC)((주)삼천리카보텍, 제품명: SPC-100)이 적용되었으며, 건조로에서 120 °C, 2시간 이상 건조시킨 후 사용하였다. 또한 흡착질은 순도 5.07%의 황화수소를 질소로 희석하여 사용하였다.

#### 2-3-2. 실험장치 및 실험방법

실험장치는 크게 약취물질인 황화수소를 질소와 희석하여 일정 농도로 공급해주는 장치와 시료가스를 이용하여 흡착실험을 수행하

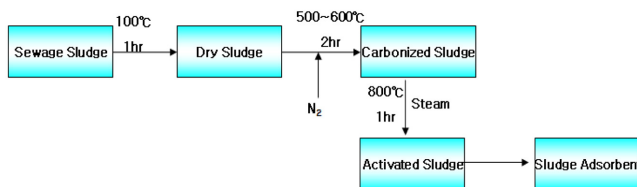


Fig. 1. Manufacturing procedure of adsorbent from sewage sludge.

Table 1. Treatment condition of various samples

Sample	Treatment Condition
SG	Drying
SG-1	Drying+Carbonization
SG-2	Drying+Carbonization+Steam Activation
AC	Activated Carbon

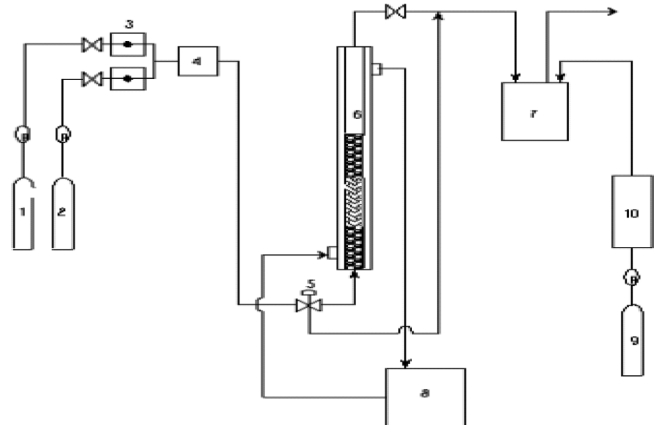


Fig. 2. Experimental apparatus of fixed bed adsorption.

1. N<sub>2</sub>
2. H<sub>2</sub>S
3. MFC
4. Gas Mixer
5. 3-way valve
6. Reactor
7. Gas Chromatograph
8. Immersion circulator
9. He
10. He Purifier

는 고정흡착층 장치로 구분할 수 있다. 먼저 시료가스 공급장치는 일정비율로 혼합되기 위한 장치인 MFC (mass flow controller)와 가스혼합장치를 거치면서 일정 농도의 황화수소로 희석된다. 이렇게 희석된 황화수소는 길이 약 100 cm의 이중관 컬럼인 흡착층으로 유입되어 흡착과정을 거친 후 분석장치인 가스크로마토그래프(GC)로 분석된다. Fig. 2는 실험장치에 대한 개략도를 나타낸 것이다.

본 실험에서 이용한 고정흡착층 실험장치는 내경이 2 cm 및 5.5 cm인 Pyrex 유리관으로 길이 약 100 cm의 이중관 컬럼을 제작하여 중심관에는 흡착제를 충전하고 두 관사이의 재킷으로 일정온도의 물을 순환시켜 흡착층 온도가 일정하게 유지될 수 있도록 제작하였다. 흡착제가 충전되는 중심관 하부로부터 20 cm 높이와 흡착제가 충전된 상부 5 cm 높이로 유리구슬(직경: 5 mm)을 충전하여 충전된 흡착제를 지지하고, 유입되는 가스의 균일한 온도유지 및 흡착제의 비산방지가 이뤄지도록 하였다.

일정한 농도로 황화수소가 공급되는 동안 GC를 이용해 발생된 황화수소의 농도를 주기적으로 측정하여 안정된 조건이 유지되도록 하고, 제조된 흡착제 일정량을 고정흡착층에 충전한 후 H<sub>2</sub>S 가스시료를 three way valve로 방향을 바꾸어 흡착제가 충전된 고정흡착층으로 공급한다. 흡착이 진행되는 동안 약 5분 간격으로 GC를 이용해 고정흡착층 출구에서 가스의 농도를 측정하였다. 위와 같은 방법으로 흡착온도, 흡착가스의 유속(유량), 흡착가스의 농도 및 고정흡착층의 형상비에 대한 흡착실험을 수행하였다. Table 2와 Table 3은 실험조건과 GC에서의 황화수소 분석조건을 나타낸 것이다.

Table 2. Experimental parameter of fixed bed adsorption

Parameter	Application
Adsorbent	SG-1, SG-2, AC,
Adsorptive	H <sub>2</sub> S
Temperature range (°C)	25, 35, 45
H <sub>2</sub> S Concentration (ppm)	50, 100, 200
Gas flow rate (cm <sup>3</sup> /min)	200, 500, 1000
Aspect ratio (L/D)	3, 6, 9

**Table 3. Analysis condition of gas chromatography**

GC	DONAM DS 6200
Detector	PDD(PDHID)
Column	8ft×1/8" OD, Hayesep Q, 80/100
Carrier gas	He
Oven temperature (°C)	70
Detector temperature (°C)	170

### 3. 결과 및 고찰

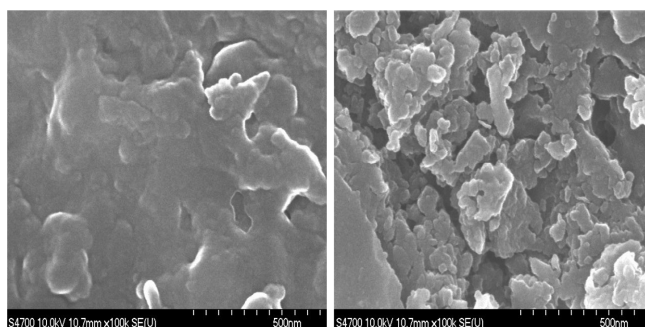
#### 3-1. 흡착제 특성

##### 3-1-1. 흡착제 시료의 표면특성

Fig. 3은 시료별 SEM 자료를 각각 나타낸 것이다. 각 처리과정을 거치면서 활성탄보다는 작지만 기공이 형성되는 결과를 정성적으로 보여주고 있다. 건조된 일반 하수슬러지는 기공이 거의 없으나 탄화나 활성화를 거치면서 기공형성이 크게 촉진됨을 알 수 있다.

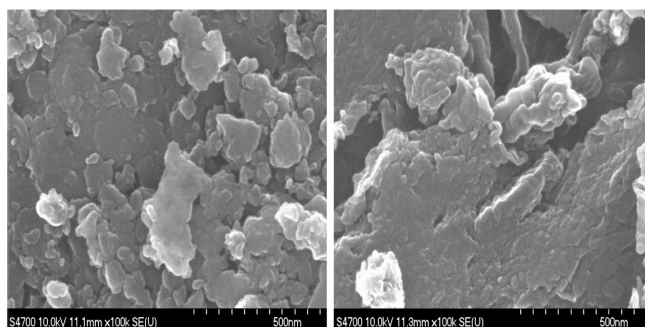
Fig. 4는 시료별 비표면적과 기공변화특성을 나타내고 있다. 건조슬러지에 비해 탄화슬러지, 활성화슬러지의 경우에 비표면적과 기공부피가 증가됨을 보여주고 있다. 하수슬러지는 탄화와 스팀활성화과정을 거치면서 건조슬러지에 비해 비표면적은 4~18배, 기공부피는 10~38배로 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이는 건조슬러지를 고온에서 탄화시키거나 스팀으로 활성처리하면 내부에 있는 휘발분이나 탄소가 빠져나가면서 공극이 늘어나 비표면적과 기공부피를 크게 증가시키기 때문이다[3].

Fig. 5는 건조슬러지를 탄화나 스팀활성처리한 시료에 대한 요오드 흡착능을 활성탄과 비교하여 나타낸 것이다. 탄화된 슬러지는 스팀활성화를 거치면서 비표면적과 공극의 변화로 인해 요오드 흡착능이 2배 이상 증가되는 것으로 나타났다. 이는 활성화온도를 500 °C로 적용한 정과 전[3]의 연구결과와는 20% 이상 높은 값으



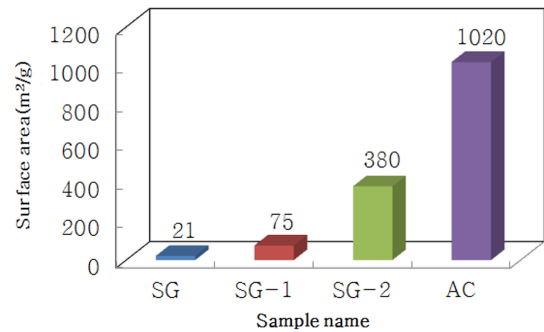
a) dry sewage sludge

b) carbonized sludge

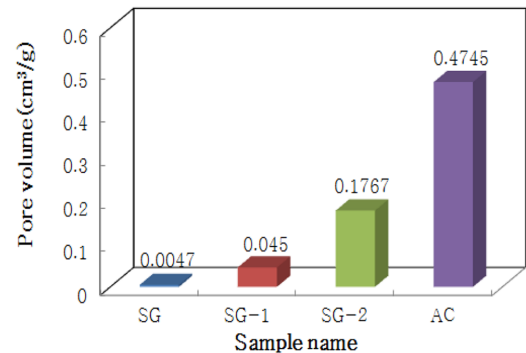


c) activated sludge

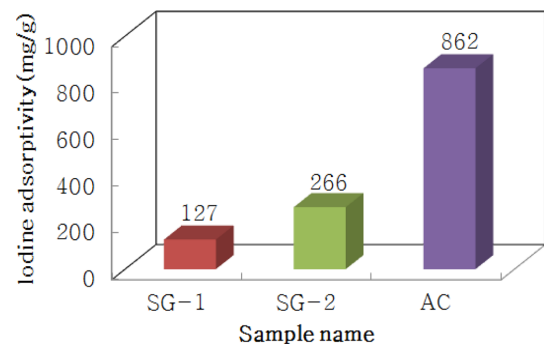
d) activated carbon

**Fig. 3. SEM image of various samples (×100,000).**

a) BET surface area



(b) Pore volume

**Fig. 4. BET surface area and pore volume of various samples.****Fig. 5. Iodine adsorptivity of various samples.**

로서 활성화온도가 중요한 인자임을 말해주고 있다. 탄화나 활성처리된 슬러지의 요오드 흡착능은 활성탄의 15~30%에 해당되는 것으로 나타났다.

#### 3-2. 고정층 흡착실험결과

##### 3-2-1. 파라메타에 따른 파과특성

Fig. 6은 흡착온도 25 °C, 황화수소농도 100 ppm, 형상비 3으로 고정하고 가스유량에 따른 슬러지흡착제(SG-2)의 파과특성을 나타내었다. Y축의  $C/C_0$ 는 황화수소의 유입농도에 대한 출구농도 비이다.

파과점은 흡착층에서의 출구농도( $C$ )가 유입농도( $C_0$ )의 10%가 되는 시간을 기준으로 할 때[5,6], 그림과 같이 가스유량에 따른 각각의 파과점은 500, 105, 45 min으로 가스유량이 증가할수록 흡착질의 유입량 증가와 함께 흡착과정의 물질전달저항을 줄여주므로 그만큼 흡착층의 포화시간이 단축되면서 파과점에 일찍 도달하는 것으로 볼 수 있다[7,8].

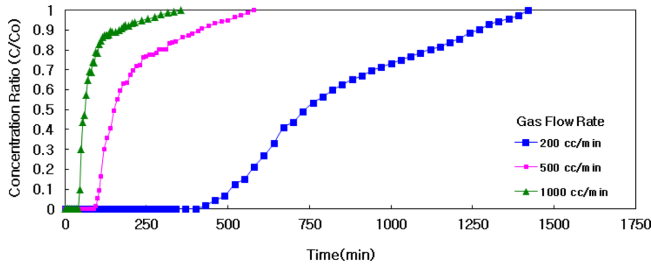


Fig. 6. Breakthrough curve of activated sludge at various gas flow rates.

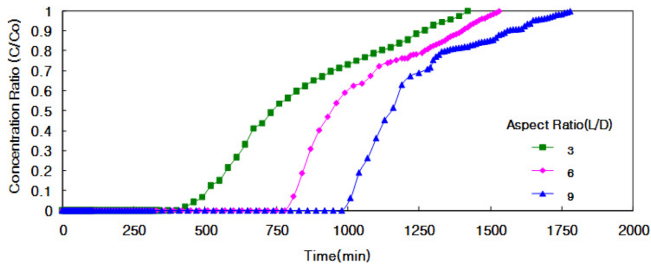


Fig. 7. Breakthrough curve of activated sludge at various aspect ratios.

Fig. 7은 가스유량 200 cm<sup>3</sup>/min, 흡착온도 25 °C, 황화수소농도 100 ppm으로 고정하고 형상비에 따른 슬러지흡착제(SG-2)의 파괴특성을 나타내었다. 그림과 같이 고정흡착층에 충전된 흡착제의 높이에 따른 각각의 파괴점은 500, 820, 1020 min으로 흡착제의 충전 높이에 비례함을 보이고 있다. 이는 형상비가 커질수록 흡착할 수 있는 영역의 길이가 증가하여 흡착질에 대한 흡착용량이 늘어나기 때문이다[2,9,10].

Fig. 8은 가스유량 200 cm<sup>3</sup>/min, 흡착온도 25 °C, 형상비 3으로 고정하고 흡착질의 농도에 따른 슬러지흡착제의 파괴특성을 나타내었다. 그림과 같이 흡착질의 농도에 따른 각각의 파괴점은 870, 500, 400 min으로 흡착질의 농도에 반비례함을 보이고 있다. 이는 흡착질의 농도가 높을수록 흡착제에 접촉하는 흡착질의 양이 증가하기 때문에 그만큼 흡착층의 포화시간이 단축되면서 파괴점에 일찍 도달하는 것으로 볼 수 있다[11].

Fig. 9는 가스유량 200 cm<sup>3</sup>/min, 황화수소농도 100 ppm, 형상비는 3으로 고정하고 흡착온도에 따른 슬러지흡착제(SG-2)의 파괴특성을 나타내었다. 그림과 같이 흡착층의 온도에 따른 각각의 파괴점은 500, 450, 415 min으로 흡착온도에 반비례함을 나타냈다. 이는 물리흡착이 주를 이루기 때문에 온도가 증가함에 따라 흡착용량이 감소되면서 포화시간이 단축되므로 파괴점에 일찍 도달하는 것

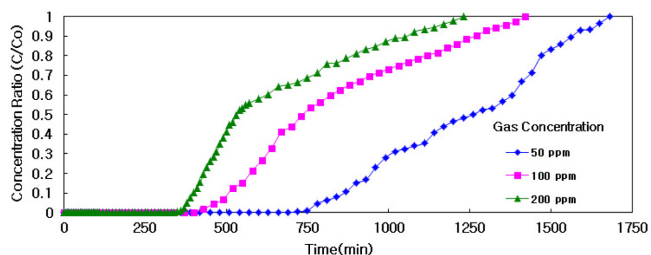


Fig. 8. Breakthrough curve of activated sludge at various gas concentrations.

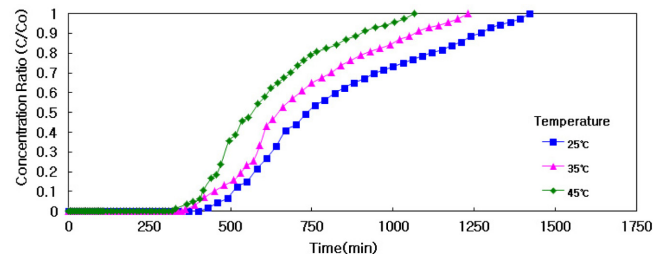


Fig. 9. Breakthrough curve of activated sludge at various temperatures.

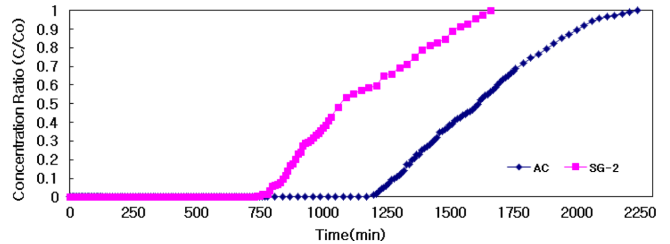


Fig. 10. Breakthrough curve of activated sludge and activated carbon.

으로 볼 수 있다[11,12].

### 3-2-2. 시료별 성능비교

Fig. 10은 황화수소농도 100 ppm, 온도 25 °C, 형상비 3, 가스유량 200 cm<sup>3</sup>/min 조건에서 활성처리된 슬러지흡착제(SG-2)와 활성탄(AC)의 파괴특성을 비교하여 나타낸 것이다. 활성슬러지와 활성탄의 파괴점은 각각 840, 1290 min으로서 하수슬러지를 스팀으로 활성처리하여 제조한 흡착제는 활성탄의 파괴점 대비 65%의 효율로 비교적 양호한 성능을 보임을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

하수슬러지를 탄화 및 활성화시켜 제조한 흡착제를 이용하여 황화수소를 대상으로 고정층 흡착실험을 실시하였으며, 이를 통해 얻어진 결론은 다음과 같다.

- (1) 하수슬러지는 탄화, 활성화 과정을 통해 비표면적 7.5~18배, 기공부피 10~38배로 증가하는 것으로 나타나 탄화, 활성화과정이 하수슬러지의 물성개선에 매우 중요한 공정으로 밝혀졌다.
- (2) 스팀활성화 과정을 통해 만들어진 슬러지흡착제는 고정흡착층에서 형상비에 비례하며, 가스유량과 흡착온도, 가스농도에 반비례하는 파괴특성을 나타내었다.
- (3) 하수슬러지를 활용하여 제조한 흡착제는 고정흡착층에서의 파괴특성에 있어서 활성탄 대비 65%의 비교적 양호한 성능을 보임으로써 새로운 흡착소재로의 활용성이 비교적 높은 것으로 판단되었다.

## 참고문헌

1. Cho, B. Y. and Jo, Y. M., "Characterization of Odorous Elements from Emission Sources in Chungju," *J. of Korean Soc.*

- ety of Environmental Engineering, **30**(4), 415-422(2008).
2. Han, Y. S., Choi, W. J., Kim, T. J., Kim, I. G. and Oh, K. J., "Removal of Mixed Odor( $H_2S/CH_3SH$ ) using Char Adsorbent Made from Sewage Sludge," *J. of Korean Society of Environmental Engineering*, **30**(11), 1132-1138(2008).
  3. Jung, D. H. and Jeon Y. N., "Preparation of Adsorbent from Sewage Sludge by Steam Activation and Adsorption Characteristics," *J. of KSEE*, **29**(5), 515-520(2007).
  4. Korean Industrial Standards, KSM 1802(1994).
  5. Park, Y. T., "Activated Carbon Technology," 1st ed., Dongwha-pub., 120(2007).
  6. Kim, H. S., Chang, H. S., Park, B. B., Park, Y. S. and Min B. M. "Adsorption Characteristics of Aromatic Volatile Organic Compounds of Adsorbent," *J. of KSEE*, **21**(3), 481-488(1999).
  7. Park, J. H., Jeon, J. H., Hwang K. S. and Lee, W. K., "Adsorption-Desorption Characteristics of CFC-113 on Activated Carbon," *HWAHAK KONGHAK*, **33**(2), 301-309(1995).
  8. Jeon, Y. H., Jung, J. H., Shon, B. H., Cho S. W. and Oho K. J., "A Study on Adsorption Characteristics of  $SO_2$  Gas in a Fixed Bed Adsorber," *J. of Korean Society of Environmental Engineering*, **18**(8), 961-969(1996).
  9. Min B. M., Yoo, K. P. and Kim S. H., "Adsorption of CO and  $CO_2$  on Fixed Bed of Activated Carbon Impregnated with Cuprous Chloride," *HWAHAK KONGHAK*, **32**(2) 195-202(1994).
  10. Oh, K. J., Cho, K. C., Jeon, D. Y. and Cho, Y. M., "The Characteristics of  $SO_2$  Adsorption in Fluidized and Fixed Bed Reactor," *J. of Korean Society for Atmospheric Environment*, **21**(10), 1967-1973(1999).
  11. Kim, H. S., Park, Y. S. and Min, B. M., "Adsorption Characteristics of Benzene at the fixed Bed Adsorption Column," *J. of Korean Society of Environmental Engineering*, **23**(12), 1979-1988(2001).
  12. Kim, H. S. and Park, Y. S., "Adsorption Characteristics of Volatile Organic Compounds-BTX on Activated Carbon Fiber," *J. of Korean Society for Atmospheric Environment*, **15**(6), 805-812 (1999).