



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월11일
(11) 등록번호 10-1543322
(24) 등록일자 2015년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/52 (2006.01) B01D 53/14 (2006.01)
B01D 53/79 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0149452
(22) 출원일자 2013년12월03일
심사청구일자 2013년12월03일
(65) 공개번호 10-2015-0064586
(43) 공개일자 2015년06월11일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110101452 A
KR1020020060295 A
KR101103847 B1
KR100549544 B1

(73) 특허권자
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
한종인
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
김귀용
대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원
(74) 대리인
이처영, 장제환

전체 청구항 수 : 총 6 항

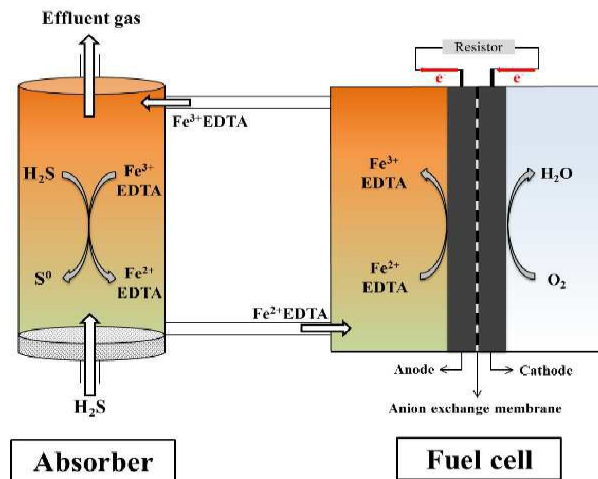
심사관 : 민병욱

(54) 발명의 명칭 철-EDTA를 매개로 한 황화수소 제거방법

(57) 요약

본 발명의 황화수소 제거방법은 철-EDTA를 매개로 하여 황화수소를 제거하는 방법에 관한 것으로서, 황화수소를 3가철-EDTA 수용액에 흡수시켜 3가철-EDTA를 환원시키고, 황화수소를 유황으로 산화시키고, 상기에서 환원된 2가철-EDTA를 전기화학적으로 산화시켜 3가철-EDTA를 재생하는 연료전지를 포함함으로써, 기존의 EDTA를 이용한 황화수소 공정에서 우려되는 분해 문제를 해결할 뿐 아니라 전기를 생산하도록 한 단계 발전시킨 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013035102

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발사업

연구과제명 신개념 반응조 이용 자원순환형 통합 수처리 시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술원

연구기간 2012.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 황화수소를 3가철-EDTA 수용액에 흡수시켜 3가철-EDTA를 환원시키고, 황화수소를 유황으로 산화시키는 흡수 산화 단계;
- (b) 상기 (a) 단계에서 환원된 2가철-EDTA를 연료전지에 투입하여 전기화학적으로 산화시켜 전기를 생산함과 동시에 3가철-EDTA를 재생하는 단계; 및
- (c) 상기 재생된 3가철-EDTA를 상기 (a) 단계에 투입하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 황화수소 제거 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 3가철-EDTA 수용액의 pH는 7 내지 10인 것을 특징으로 하는 황화수소 제거방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 3가철-EDTA 수용액의 온도는 20℃ 내지 60℃인 것을 특징으로 하는 황화수소 제거방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (a) 흡수산화 단계의 반응시간은 40분 내지 80분인 것을 특징으로 하는 황화수소 제거방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 황화수소 제거방법의 전 공정 시 상기 철-EDTA의 분해가 일어나지 않는 것을 특징으로 하는 황화수소 제거방법.

청구항 7

3가철-EDTA를 이용하여 황화수소를 산화시키는 흡수부; 및

상기 흡수부에 얻은 환원된 2가철-EDTA를 산화시키는 연료전지부;를 포함하는 황화수소 제거 및 철-EDTA 재생 시스템.

발명의 설명

기술분야

[0001]

본 발명은 황화수소 제거방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 철-EDTA를 매개로 하여 EDTA의 분해문제를 근본적으로 해결하면서 황화수소를 제거함과 동시에 연료전지를 이용하여 전기 에너지를 생산하는 황화수소 제거방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 황화수소는 독성을 지니고 부식을 일으키는 가스로서, 자연적으로 발생하거나 산업 활동에 의해 발생된다. 황화수소는 인류의 생존에 필요한 공정 예컨대, 에너지 생산을 위한 석유 정제, 하수 처리를 위한 혐기 소화 과정 중에 다량으로 발생된다. 현재 연간 황화수소 발생량은 전 세계적으로 250만 톤으로 추산되며 계속적으로 증가할 것으로 예상되므로 황화수소를 효과적으로 제거하는 기술을 확보하는 것이 중요하다.
- [0003] 황화수소를 제거하는 방법 중 널리 알려진 방법 중 하나는 EDTA가 결합된 2가철/3가철의 산화환원 방법을 이용하는 것으로, 상온 및 상압에서 가능하며 유황을 부산물로 얻을 수 있다는 장점이 있다. 일반적으로, EDTA가 결합된 철을 이용하는 공정은 크게 두 가지 세부 공정, 1) 흡수·산화 공정과 2) 재생 공정으로 나뉘어져 있다. 첫째로, 흡수·산화 공정에서는 기체 상태의 황화수소가 EDTA가 결합된 3가철 용액 속에 흡수된 뒤, 3가철에 의해 산화되어 유황이 되는 단계이다. 이와 동시에, 3가철은 황화수소로부터 전자를 받아 2가철로 환원된다.
- [0004] 두 번째 단계인 재생공정에서는, 환원된 2가철이 폭기에 의해 산화되어 3가철로 재생되는 단계이다. 재생된 3가철은 다시 흡수·산화 공정에 투입되므로, EDTA가 결합된 철은 이론적으로는 손실되지 않고 계속 사용될 수 있다. 그러나 철-EDTA 화합물을 이용한 기존 공정의 가장 심각한 문제점은 EDTA의 분해이다. 재생 공정 시 폭기에 의해 배출된 산소가 2가 철을 산화하는 과정에서 히드록실 라디칼이 형성되며, 히드록실 라디칼이 EDTA를 분해하는 것이다. 분해된 EDTA는 최종적으로 글리신 등으로 변환되며, EDTA가 분해되기 때문에 남아있는 철 입자들은 황화수소와 반응하여, FeS 등의 양금 침전을 형성하고 전체 공정의 성능 저하를 야기한다. 폭기 중 생긴 히드록실 라디칼을 제거하기 위해, 티오황산나트륨 등의 라디칼 제거제를 투입함으로써 EDTA의 양을 보존하는 방법이 사용되어 왔으나, 근본적으로 EDTA의 분해를 해결한 공정은 아직 전 세계적으로 발견되지 않은 상황이다. 따라서 EDTA의 분해를 근본적으로 해결하는 황화수소의 제거 공정이 요구되는 실정이다.
- [0005] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 황화수소 제거공정에서 철-EDTA를 이용하고 연료전지 시스템을 도입할 경우에 황화수소를 제거함과 동시에 연료전지를 이용하여 전기 에너지를 생산할 수 있으며, EDTA의 분해를 해결함과 동시에 철-EDTA의 재생이 동시에 이루어 질 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) YG. M. Deshmukh, A. Shete, D. M. Pawar, Oxidative absorption of hydrogen sulfide using an iron-chelate based process: chelate degradation, J. Chem. Technol. Biotechnol. 88 (2013) 432-436.
- (비특허문헌 0002) L. M. Frare, M. G. A. Vieira, M. G. C. Silva, N. C. Pereira, M. L. Gimenes, Hydrogen sulfide removal from biogas using Fe/EDTA solution: gas/liquid contacting and sulfur formation, Environ. Prog. Sustain. 29 (2010) 34-41.
- (비특허문헌 0003) D. DeBerry, Chemical evolution of liquid redox processes, Environ. Prog. 16 (1997) 193199.
- (비특허문헌 0004) G. X. Hua, D. McManus, J. D. Woollins, The evolution, chemistry and applications of homogeneous liquid redox sulfur recovery techniques, Comments Inorg. Chem. 22 (2001) 327-351.
- (비특허문헌 0005) 박영규, 이병관, 철 킬레이트 화합물을 이용한 바이오가스내 황화수소 제거, J. of Korea society of Waste Management, Vol. 30, No. 5, 453-461, July 2013.
- (비특허문헌 0006) Kwiyoung Kim, Dong Yeon Kim, Ki Rak Lee, Jong-In Han, Electricity generation from iron EDTA-based liquid redox sulfur recovery process with enhanced stability of EDTA, Energy Conversion and Management, 76, pp342-346 (2013)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 철-EDTA를 이용한 황화수소 제거 공정에 연료전지 시스템을 도입함으로써, 전기 생산과 EDTA의 분해를 근본적으로 방지하면서 철-EDTA의 재생과 재투입이 동시에 이루어지게 하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 황화수소를 3가철-EDTA 수용액에 흡수시켜 3가철-EDTA를 환원시키고, 황화수소를 유황으로 산화시키는 흡수산화 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 환원된 2가철-EDTA를 연료전지에 투입하여 전기화학적으로 산화시켜 전기를 생산함과 동시에 3가철-EDTA를 재생하는 단계; 및 (c) 상기 재생된 3가철-EDTA를 상기 (a) 단계에 투입하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 황화수소 제거방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 황화수소 제거방법은 기존에 널리 사용된 EDTA가 결합된 철을 이용한 황화수소 제거 공정의 심각한 문제점으로 여겨지는 EDTA의 분해를 고려하지 않아도 되며, 또한 재생된 철-EDTA를 다시 공정에 재투입함으로써 추가의 반응물을 투입하지 않아도 되며, 유해가스를 제거할 뿐만 아니라 전기에너지를 생산함으로써, 전체 공정 내 에너지 자족을 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 전체 모식도이다.
 도 2는 본 발명에 의한 황화수소의 제거방법에서 첫 번째 단계인 황화수소의 흡수 및 산화 공정 시, 철-EDTA 수용액의 pH에 따른 황화수소 제거 효율을 나타낸 그래프이다.
 도 3은 본 발명에 의한 황화수소의 제거방법에서 첫 번째 단계인 황화수소의 흡수산화 공정 중 철-EDTA 수용액의 pH에 따른 2가철-EDTA 농도에 관한 그래프(A)와 황화이온의 농도에 관한 그래프(B)이다.
 도 4A는 본 발명에 의한 황화수소의 제거방법에서 두 번째 단계인 연료전지부의 상온에서의 pH에 따른 개회로 전압 및 최대 전력밀도에 관한 그래프이다.
 도 4B는 본 발명에 의한 황화수소의 제거방법에서 두 번째 단계인 연료전지부의 pH 9에서의 온도에 따른 개회로 전압 및 최대 전력밀도에 관한 그래프이다.
 도 5는 본 발명에 의한 황화수소의 제거방법에서 두 번째 단계인 연료전지부를 이용하여 전기화학적으로 2가철-EDTA를 3가철-EDTA로 재생함과 동시에 전압을 생산하는 것에 관한 그래프이다.
 도 6은 폭기를 이용하여 2가철-EDTA를 3가철-EDTA 로 산화시키는 공정과 연료전지를 이용하여 2가철-EDTA를 3가철-EDTA로 산화시키는 공정 시 분해되는 EDTA의 양을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법 및 이하에 기술하는 실험 방법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0012] 본 발명에서는 철-EDTA 수용액을 매개로 한 황화수소의 제거방법은 철-EDTA를 사용하고 연료전지 시스템을 도입함으로써 전기 생산과 철-EDTA의 재생을 동시에 이루어질 수 있다는 것을 확인하고자 하였다.

- [0013] 본 발명에 의한 황화수소 제거방법에서는 연료전지 시스템을 이용함으로써 EDTA가 결합된 철을 이용한 황화수소 제거 공정의 심각한 문제점으로 여겨지는 EDTA의 분해를 고려하지 않아도 되는 것을 확인하였다. 또한, 본 발명에 의한 황화수소 제거방법은 재생된 철-EDTA를 다시 공정에 재투입함으로써 추가의 반응물을 투입하지 않아도 되며, 연료전지를 이용하여 전기를 생산 가능함으로써 유해가스를 제거할 뿐만 아니라 전기에너지를 생산하여 전체 공정 내 에너지 자족을 실현할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0014] 따라서 본 발명은 일 관점에서, (a) 황화수소를 3가철-EDTA 수용액에 흡수시켜 3가철-EDTA를 환원시키고, 황화수소를 유황으로 산화시키는 흡수산화 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 환원된 2가철-EDTA를 연료전지에 투입하여 전기화학적으로 산화시켜 전기를 생산함과 동시에 3가철-EDTA를 재생하는 단계; 및 (c) 상기 재생된 3가철-EDTA를 상기 (a) 단계에 투입하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 황화수소 제거방법에 관한 것이다.
- [0015] 본 발명의 황화수소 제거방법은 두 가지 단계 즉, (a) 황화수소를 3가철-EDTA 수용액에 흡수시켜 3가철-EDTA를 환원시키고, 황화수소를 유황으로 산화시키는 흡수산화 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 환원된 2가철-EDTA를 연료전지에 투입하여 전기화학적으로 산화시켜 전기를 생산함과 동시에 3가철-EDTA를 재생하는 단계; 및 (c) 상기 재생된 3가철-EDTA를 상기 (a) 단계에 투입하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 (a) 단계에서는 철-EDTA 수용액의 pH를 최대한 높게 유지함으로써 흡수된 황화 이온이 유황으로 빨리 전환되도록 한다. 즉, 상기 3가철-EDTA 수용액은 pH 7 내지 10인 것이 바람직하다.
- [0017] 또한, 황화수소가 낮은 pH의 수용액에 잘 녹기 어려운 점을 감안하여 3가철-EDTA 수용액의 농도를 높게 유지함으로써 흡수 효율을 최대화한다. 즉, 상기 3가철-EDTA 수용액의 농도는 1mM 내지 30mM, 바람직하게는 5mM 내지 25mM, 더욱 바람직하게는 5mM 내지 10mM일 수 있다. 이 과정과 동시에 3가철-EDTA 수용액은 환원이 되어 황화수소를 흡수하지 못하게 된다. 또한, 상기 철-EDTA 수용액의 온도는 20℃도 내지 60℃일 수 있다.
- [0018] 황화수소의 황화이온(S^{2-})과 철-EDTA의 몰비는 1:1~1:3, 바람직하게는 1:1~1:2일 수 있다. 상기 범위일 때, 흡수된 황화 이온이 효과적으로 유황으로 전환할 수 있다.
- [0019] 상기 (b) 단계에서는 환원된 2가철-EDTA를 연료전지를 통하여 전기화학적으로 산화시킴으로써 산화된 형태의 3가철-EDTA로 재생한다. 상기 전기화학적으로 산화시키는 단계는 연료전지의 양극 전해액으로 사용되는 것을 특징으로 하며, 재생된 3가철-EDTA는 황화수소를 다시 흡수하는데 재이용될 수 있다.
- [0020] 상기 (b) 연료전지부 양극 전해액의 pH는 최대한 높게 유지함으로써 3가철-EDTA이 최고의 전기화학적 활성을 가지도록 한다. 즉 상기 전해액의 pH는 7 내지 10, 바람직하게는 pH 8 내지 10, 더욱 바람직하게는 pH 9 내지 10일 수 있다. pH가 7 미만일 경우에는 산성 기체인 황화수소가 충분히 용해되지 못한 문제점이 있으며, pH 10 초과일 경우에는 3가철-EDTA가 수용액 속에 녹지 않고 침전이 되는 문제점이 있다.
- [0021] 전해액의 pH는 H_2S 의 흡수 및 산화 공정 모두를 조절하는 중요한 파라미터이다. H_2S 의 수용액 용해도에 영향을 미치는 주요한 메커니즘은 높은 pH에서는 수용액 상에서의 H_2S 가 보다 많이 생성된다. 이와 관련하여, 높은 pH는 H_2S 의 제거에 바람직하다. 한편, 알칼리 조건에서는 $[Fe(III)EDTA]^-$ 및 H_2S 사이의 작은 리독스 포텐셜 차이만이 있을 뿐이며, 이는 S 원자로 설파이드가 산화되기 위한 $[Fe(III)EDTA]^-$ 의 유도력이 충분하지 않다. 그러므로 최적의 pH가 존재한다.
- [0022]
- [0023] 또한, 본 발명에서 전해액의 온도는 20 내지 60℃, 바람직하게는 20 내지 40℃, 더욱 바람직하게는 20 내지 30℃일 수 있다. 온도가 20℃ 미만일 경우에는 기본적인 반응 속도가 현저히 느린 문제점이 있으며, 60℃ 초과할 경우에는 필요한 열 에너지의 공급을 위한 지나친 비용이 야기되는 문제점이 있다.

- [0024] 본 발명의 황화수소 제거방법에서 (a) 흡수산화 단계의 반응시간은 40분 내지 80분일 수 있으며, 바람직하게는 40분 내지 70분, 더욱 바람직하게는 40분 내지 60분일 수 있다. 반응시간이 40분 미만일 경우에는 2가 철 이온이 충분히 생성되지 않음으로 인해 후단의 연료전지에서 충분한 전력의 생산이 어렵다는 문제점이 있으며, 80분 초과할 경우에는 축적된 황화 이온으로 인해 연료전지의 전극이 손상되는 문제점이 있다.
- [0025] 연료전지의 성능을 나타내는 파라미터로서, 개회로 전압(open circuit voltage, OCV) 및 최대 전력밀도(maximum power density)를 측정하며, pH 7 내지 9에서 개회로 전압 및 최대 전력밀도는 용액의 pH가 증가함에 따라 증가하고, 온도는 증가할수록 개회로 전압은 약간 증가하면서 최대 전력밀도는 상당히 증가하는 경향을 보인다.
- [0026] 본 발명에 의한 황화수소 제거방법은 또한, 전 공정 시 상기 철-EDTA의 분해가 일어나지 않는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명은 다른 관점에서 3가철-EDTA를 이용하여 황화수소를 산화시키는 흡수부(absorber); 및 상기 흡수부에 얻은 환원된 2가철-EDTA를 산화시키는 연료전지부;를 포함하는 황화수소 제거 및 철-EDTA 재생 시스템에 관한 것이다.
- [0028] 상기 흡수부에서는 황화수소 제거방법의 (a) 단계인 황화수소가 산화된 상태인 3가철-EDTA 수용액에 흡수된 뒤 유황으로 산화되는 흡수산화반응이 일어나며, 그 변화는 하기와 같다.
- [0029]
$$\text{H}_2\text{S} + \text{Fe}^{3+}\text{-EDTA}(\text{산화형}) \rightarrow \text{S}^0 + \text{Fe}^{2+}\text{-EDTA}(\text{환원형})$$
- [0030] 또한 연료전지부(fuel cell)에서는 황화수소 제거방법의 (b) 단계인 상기 흡수산화 공정시 환원된 2가철-EDTA 수용액을 연료전지를 통하여 전기화학적으로 산화하는 공정이 일어나며, 연료전지의 음극 및 양극에서 일어나는 변화는 하기와 같다.
- [0031]
$$\text{Fe}^{2+}\text{-EDTA}(\text{환원형}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}\text{-EDTA}(\text{산화형}) + \text{H}^+(\text{anode})$$
- [0032]
$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{cathode})$$
- [0033] 도 1은 철-EDTA를 이용하여 황화수소를 제거하는 장치의 일례를 나타낸 도면이다. 본 발명에서 제시하는 황화수소 제거 공정은 크게 두 가지 부분, 흡수부(absorption column)와 연료전지부(fuel cell)로 구성된다. 흡수부는 기체상태의 황화수소를 액상의 3가철-EDTA 수용액에 분사 후 흡수시킴으로써, 유입되는 황화수소가 전량 액상에 흡수되어 배출 가스에 황화수소가 없도록 의도한 공정이다. 흡수공정 시 사용되는 반응기는 유입 기체와 액상 흡수제 사이의 접촉 시간을 최대화시킴으로써 활발한 물질 운반이 가능하여야 하며, 도 1에 그려진 흡수탑은 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 실제 황화수소 공정에 사용되는 흡수탑은 도 1에 의해 제한되지 않는다. 흡수탑 내부 반응은 아래와 같다.
- [0034]
$$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$$
- [0035]
$$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$$
- [0036]
$$2[\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}]^- + \text{HS}^- \rightarrow 2[\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}]^{2-} + \text{S} + \text{H}^+$$
- [0037] 산화된 형태의 3가철-EDTA는 빠른 반응속도로 황화수소를 유황으로 산화시키며, 자신은 2가철-EDTA로 환원된다. 환원된 형태의 2가철-EDTA는 더 이상 황화수소와 반응할 수 없으며, 황화수소가 유입되면 유입될수록 흡수부 내에는 황화수소를 흡수할 수 없는 2가철-EDTA로 가득 차게 되므로, 2가철-EDTA를 다시 산화형으로 변환시키기 위한 과정이 필요하며, 이것은 연료전지부에서 이루어진다. 연료전지부는 음극, 양극의 전극과 그 사이의 양성자이온막으로 이루어진다. 연료전지의 음극부에서는 환원된 형태의 2가철-EDTA가 전극 상에서 전기화학적으로 산화되면서 전자를 잃고 3가철-EDTA 산화형으로 바뀌는 반응이 일어난다(하기).

- [0038] $2[\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}]^{2-} \rightarrow 2[\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}]^{-} + 2\text{e}^{-}$ (anode)
- [0039] 반면 양극에서는 음극으로부터 공급된 물, 외부 회로를 타고 온 전자, 그리고 공급되는 산소가 결합하여 수산화기로 환원되는 반응이 일어난다(하기).
- [0040] $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{OH}^{-}$ (cathode)
- [0041] 음극, 양극의 반쪽 반응은 Fe^{2+} -EDTA의 산화로부터 전기에너지의 생산을 가능케 하는 연료전지 반응이다. 연료전지를 통해 재생된 Fe^{3+} -EDTA는 황화수소를 흡수할 수 있는 형태가 되므로 다시 흡수부로 주입되어 재이용될 수 있다.
- [0042] $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ (overall reactions)
- [0043] 본 발명은 또 다른 관점에서 상기에 언급한 황화수소 제거와 철-EDTA 재생 시스템을 이용하여 전기를 생산하는 방법에 관한 것이다. 연료전지를 이용하여 전기를 생산하는 것이 가능함으로써 황화수소와 같은 유해가스를 제거할 뿐만 아니라 동시에 전기에너지를 생산하여 에너지 자족을 실현할 수 있는 효과가 있다.
- [0044] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [0045] [실시예]
- [0046] 실시예 1: pH에 따른 H_2S 흡수의 효과
- [0047] 도 1에 도시된 철-EDTA를 매개로 한 황화수소의 제거 장치를 이용하여 실시하였다. H_2S 흡수 실험은 내부 직경 및 높이가 각각 30mm 및 220mm인 유리 칼럼을 이용하여 실시하였다. 칼럼에 100mL의 액체 흡수제를 투입하였다. 흡수제는 산화환원 매개체(redox mediator)로서 10mM의 EDTA-FeNa(ethylenediaminetetraacetic acid ferric sodium salt, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{NaFeO}_8$, Sigma-Aldrich)로 구성되어 있으며, pH는 인산완충용액(0.1M Na_2HPO_4) 및 1M NaOH를 이용하여 조정하였다. 흡수 반응에 대한 pH의 효과를 분석하기 위하여, 용액 pH를 7에서 10으로 변환하면서 실험하였다. 2시간 동안 1000ppm의 H_2S 를 포함하는 혼합 N_2 가스를 500mLmin^{-1} 의 유속으로 유리 칼럼의 하부에 도입하였다. 20분마다 출구의 H_2S 의 농도를 Kitagawa H_2S 검출기 튜브(Komyo Rikagaku Kogyo K. K.)를 이용하여 측정하였다. 입구 및 출구 농도 사이의 차이를 이용하여 H_2S 제거능을 계산하였다. 또한 20분마다 UV-VIS 스펙트로포토미터(DR 5000, HACH)를 이용하여 $[\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}]^{2-}$ (1,10-페난트롤린법(1,10-phenanthroline method, Li W *et al.* *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81, 306-11 (2006)) 및 용해된 총 설과이드(H_2S , HS^{-} 및 S^{2-} , 메틸렌블루법(methylene blue method, Guenther EA *et al.*, *Anal. Chem.*, 73, 3481-7 (2001))으로 모니터링하여 칼럼 내에서 일어나는 반응을 분석하였다. 모든 실험은 20°C에서 이중으로 실시하였다.
- [0048] 도 2는 다양한 pH 조건에서의 10mM $[\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}]^{-}$ 용액의 제거능을 보여주었다. 흡수제는 시간에 따라 소비되므로 모든 pH 조건에서 시간에 따라 제거능이 감소하였다. 알칼리 용액에서 H_2S 의 물에 대한 용해도가 크므로, pH가 높을수록 배출되는 H_2S 가스의 배출량이 적었다.
- [0049] $[\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}]^{2-}$ 및 총 황화이온의 농도를 측정함으로써 흡수 용액에서의 화학종의 평형을 분석하였다(도 3). 60분이 될 때까지 주로 HS^{-} 의 형태로 용해된 H_2S 는 $[\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}]^{-}$ 에 의하여 급격하게 산화되며, 황 원자로 변화

다. 이는 총 황화물의 농도가 무시해도 될 정도로만 증가하여(도 3B) 거의 모든 용해된 HS^- 가 $[\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}]^{2-}$ 의 생성, 즉 $[\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}]^-$ 의 환원에 참여한다는 것이 확인되었다(도 3A). 이는 총 황화이온이 축적되지 않기 때문이다. 그러나 100분 후에, 모든 pH 조건에서, 용액 내에 축적되기 시작하고(도 3B), 일정량의 잔여 $[\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}]^-$ 으로 계속하였다(도 3A). 상당량의 미반응된 $[\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}]^-$ 으로 인하여 발생하며, HS^- 의 활용에 제한을 주었다. 알칼리 조건에서 $[\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}]^-$ 의 유효성이 보다 제한되고, HS^- 산화에 대한 상기의 유도력이 비교적 약하므로, 황화이온은 높은 pH에서 더 잘 축적되는 것으로 나타났다(도 3B).

[0050] 흡수 성능의 관점에서 볼 때, H_2S 를 거의 완전하게 제거할 수 있으므로, 접촉(또는 반응)시간이 충분히 길다고 한다면, 높은 pH가 H_2S 제거에 보다 효과적이라는 것을 확인할 수 있다(도 4). 에너지 회수 관점에서 조차도 차후의 연료전지 동작에서 연료로 작용하는 $[\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}]^-$ 이 에너지 측면에서 보다 유리하기 때문에, 알칼리 조건이 바람직하다. 60분부터 HS^- 가 축적되기 시작하므로, 반응시간 또한 중요한 역할을 하는 것을 확인할 수 있었다.

[0051] 실시예 2: pH 및 온도에 따른 연료전지의 성능

[0052] 카본 클로스(carbon cloth, SCCG-5N, CNL energy Co. Ltd.)를 음극 및 양극 물질로 사용하였다. 카본이 침지된 플라티늄(Pt/C 20wt%, Alfa Aesar), 이오노머(ionomer, AS-4, 5wt%, Tokuyama), 및 1-프로판올을 혼합하여 촉매 잉크를 준비하였다. 소니케이션 및 자기 교반을 실시하여 촉매잉크를 혼합하였다. 그리고 나서 촉매 잉크를 전극의 한쪽 면에 브러싱하여 2mgcm^{-2} 로 도포하였다. MEA(Membrane Electrode Assembly)를 음극, 양극 및 Tokuyama A201 멤브레인($28\mu\text{m}$)과 조립한 후에 이를 4cm^2 의 활성 단면적을 가진 연료전지 내에 장착하였다.

[0053] pH 7.2로 하기 위하여 Na_2HPO_4 및 KH_2PO_4 로 구성된 0.1M 인산완충용액 250mL로 음극액(catholyte)을 준비하고, 산소를 공급하기 위하여 500mLmin^{-1} 의 유속으로 공기를 충전하였다. Fe(II) 소스원인 10mM $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 및 킬레이트제로서 10mM EDTA 디소듐염 디하이드레이트($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)로 구성된 무산소 용액 250mL를 이용하여 양극액(anolyte)을 준비하고, 0.1M Na_2HPO_4 및 1M NaOH로 구성된 인산완충용액으로 pH를 조정하였다. 연료전지가 작동하는 동안에, 연동펌프(peristaltic pump)를 이용하여 40mLmin^{-1} 의 고정 유속으로 두 전해질을 양극 및 음극판 채널로 개별적으로 펌핑하였다.

[0054] 20°C의 고정된 온도에서 양극액의 pH를 7 내지 10으로 변경시키으로써 연료전지의 성능에 미치는 pH의 효과를 결정하였다. 또한, 확인된 최적의 pH에서 20°C 내지 60°C의 온도 범위에서 온도 효과를 실험하였다. 일정전위기(potentiostat, CHI 604C)를 이용한 선형 스위프 볼타메트리(linear sweep voltammetry, LSV)의 결과로부터 최대 전력밀도를 측정하였다.

[0055] 도 4A는 20°C에서 10mM $[\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}]^{2-}$ 을 이용하여 작동한 연료전지의 개회로전압(OCV, open circuit voltage) 및 최대 전력밀도에 영향을 미치는 pH의 효과를 도시하였다. 예상한 대로, 개회로 전압은 용액의 pH가 증가함에 따라 증가하였다. 그러나 최대 전력밀도는 pH 9에서 최대로 나왔으며(0.603mWcm^{-2}), pH를 높여도 그 이상은 더 증가하지 않았다. pH 7 내지 9의 범위에서 변할 때 최대 전력밀도의 증가는 $[\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}]^{2-}$ 의 리독스 포텐셜을 상당히 감소하게 하였다. 리독스 포텐셜의 이러한 감소는 $[\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}]^{2-}$ 의 감소된 리독스 활성에 대하여 보상하기에 충분히 컸다. pH가 10으로 근접할수록 OCV가 더욱 증가함에도 불구하고 전체 성능은 저하되어 리독스 활성이 매우 약해졌다.

[0056] 온도도 전지 성능에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 온도가 증가할수록 OCV가 약간 증가하면서 최대 전력밀도가 상당히 증가하는 것으로 나타났다(60°C 에서 0.832mWcm^{-2}).

[0057] 상온에서의 최대 전력밀도는 Fe(II)계 연료전지에서 보고된 것보다 매우 높았다(pH 9에서 0.603mWcm^{-2}): 3.5mM $[\text{Fe}(\text{II})\text{EDTA}]^{2-}$ 인 공기-양극 연료전지는 pH 9에서 0.005mWcm^{-2} 이고, 8mM Fe(II)인 전지는 pH 7에서 0.111mWcm^{-2}

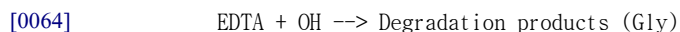
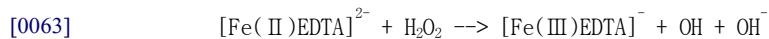
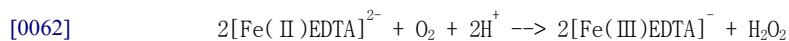
²⁻이고, 7mM Fe(II)인 AMD-FC는 pH 6.3에서 0.029mWcm⁻²이고, 10mM Fe(II)인 전지는 pH 4에서 0.2mWcm⁻²이었다.

[0058] 실시예 3: Fe³⁺ EDTA의 재생 및 EDTA의 안정성

[0059] 최적 pH 및 온도에서 1kΩ의 외부 로드로 페드-배치 모드(fed-batch mode)로서 연료 전지를 작동시켰다. 매 5분마다 멀티미터(multimeter, Keithley 2700)를 이용하여 외부 레지스터를 가로 지른 전지 전압을 기록하였다. 또한 매 20분마다 [Fe(II)EDTA]⁻ 및 총 철 EDTA의 차이로부터 재생된 [Fe(III)EDTA]⁻의 농도를 계산하였다(Li W *et al. J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81, 306-11 (2006)). [Fe(II)EDTA]²⁻로부터 95%의 [Fe(III)EDTA]⁻가 재생화된 후에, 분광광도법적인 과정을 이용하여 EDTA의 최종 농도와 과잉 Fe(III)을 비교함으로써 분해된 EDTA의 양을 결정하였다(Wang J *et al.*, *Chemosphere*, 91, 351-7 (2013)). 폭기 동안에 직접 화학 산화에 의한 EDTA 분해를 준비하였다.

[0060] 도 5에 나타난 바와 같이, 1kΩ의 외부 레지스터의 초기 전압은 0.481V이고, 2시간 동안 0.121V로 점차적으로 감소하였다. 이 시간 동안 [Fe(II)EDTA]²⁻의 80% 이상이 [Fe(III)EDTA]⁻로 변화였다. [Fe(II)EDTA]²⁻이 [Fe(III)EDTA]⁻로 변하는 평균 속도는 147gFeh⁻¹m⁻² 음극 표면적으로 측정되었다. 상기 값은 매우 의미 있는 것으로 분석된다. Cheng *et al.*에서는 배치 모드의 Fe(II)계 연료 전지에서 7mM의 Fe(II)가 완전하게 산화되는 데에 25시간이 걸렸으며(Cheng *et al.*, *Environ Eci Technol.*, 41, 8149-53 (2007)), Eom *et al.*는 약 80%의 재생에 4시간이 걸렸다(Eom *et al.*, *Chemosphere*, 85, 672-6 (2011)).

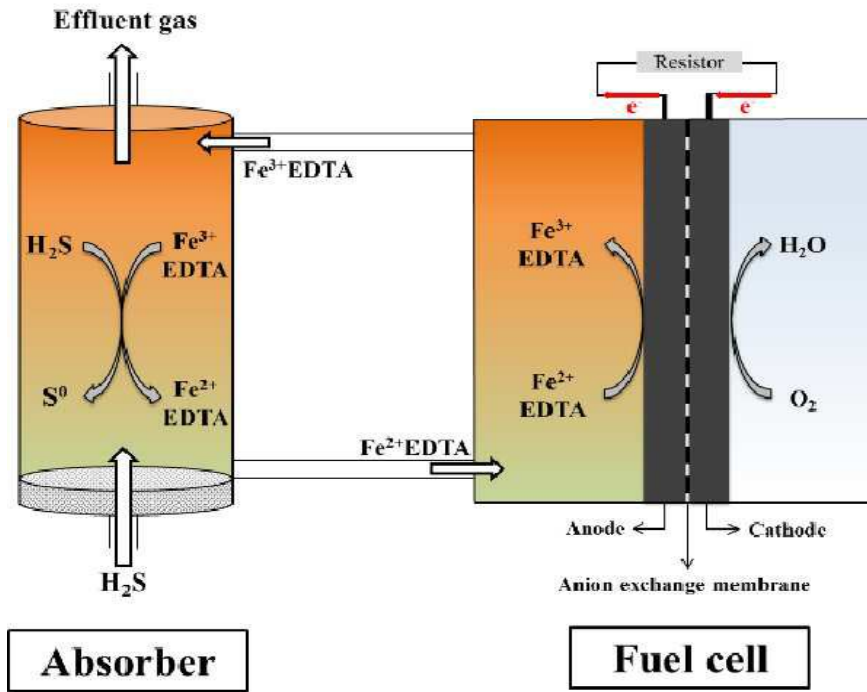
[0061] EDTA계 H₂S의 제거 기술에서 결정적인 문제는 킬레이팅제의 화학적 불안정성이었다. 흡수제가 재생하는 동안에 킬레이팅제는 점차적으로 분해된다. 이와 같은 문제를 분석하기 위한 목적으로, 분광광도법적인 방법으로 분해된 EDTA의 양을 측정하였다. 폭기를 기초로 하는 EDTA-계 황화수소의 제거방법은 0.725mM EDTA가 소실되었으나, 본원 발명의 실시예에서는 EDTA의 분해가 관찰되지 않았다(도 6). EDTA의 분해는 하기와 같이 공기를 기초로 한 재생 공정 동안에 생성된 하이드록실 라디칼에 의하여 이루어지는 것으로 파악되므로, 상기 결과는 어느 정도 예상할 수 있었다.



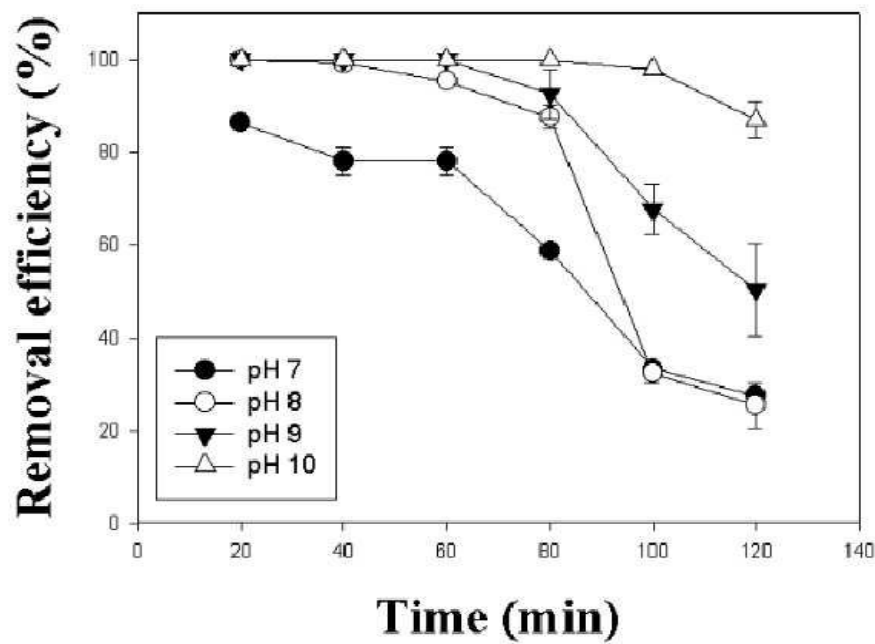
[0065] 상기 일련의 반응은 본 발명에 의한 연료전지 시스템에서는 발견되지 않았다. 양극성 산화 반응인 흡수제 재생은 산소의 부재를 선행한다. 본 발명에 의한 연료전지 시스템은 안정하고 장기간의 작동을 가능하게 한다. 본 발명에 의한 황화수소 제거방법은 EDTA의 분해문제를 근본적으로 해결함과 동시에 폐기 가스 또는 폐수에서의 H₂S를 고체 황으로 선택적으로 변환시킬 수 있으며, 또한, H₂S에 포함된 에너지를 전기로 변화시킬 수 있으므로, 종래의 LRSR(Liquid Redox Sulfur Recovery) 방법보다 경제적이고, 신규한 방법이다.

도면

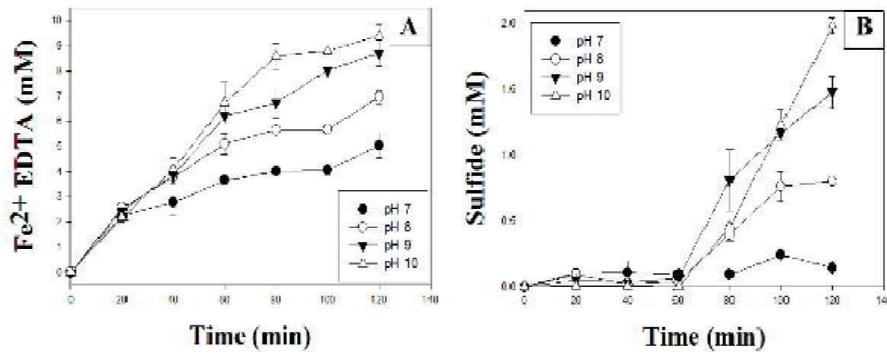
도면1



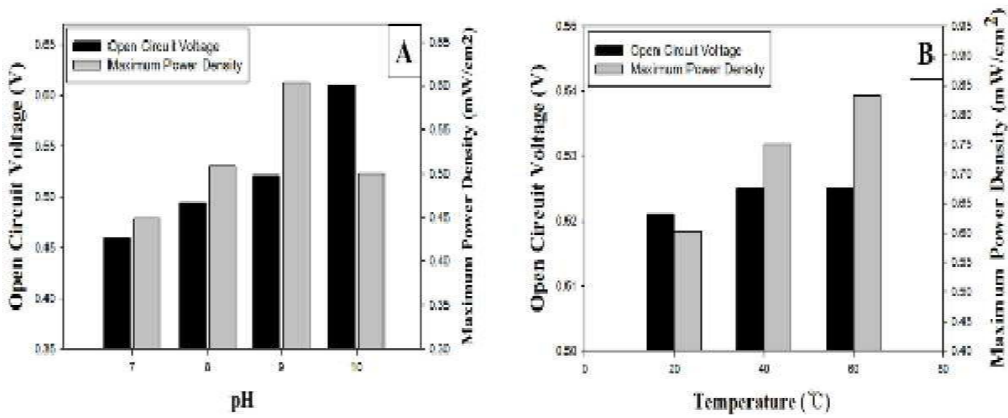
도면2



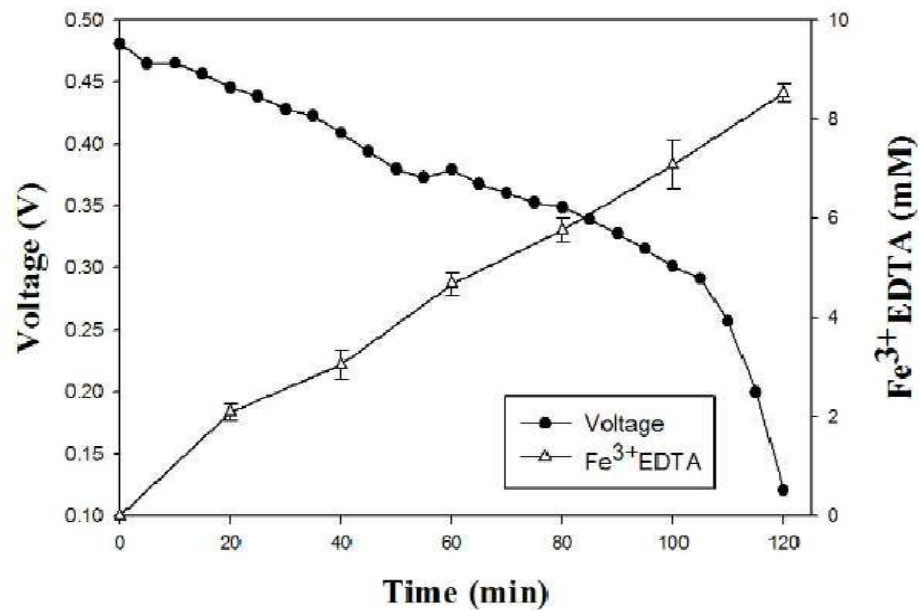
도면3



도면4



도면5



도면6

