

연속흐름형 Jet loop reactor에서 CO₂를 이용한 알칼리폐수의 중화

강대엽 · 김미란 · 임준혁* · 이태윤 · 이제근†

부경대학교 환경공학과
48513 부산광역시 남구 용소로 45
*부경대학교 화학공학과
48547 부산광역시 남구 신선로 365

(2015년 10월 6일 접수, 2015년 11월 24일 수정본 접수, 2015년 12월 8일 채택)

Neutralization of Alkaline Wastewater with CO₂ in a Continuous Flow Jet Loop Reactor

Dae-Yeop Kang, Mi-Ran Kim, Jun-Heok Lim*, Tae-Yoon Lee and Jea-Keun Lee†

Department of Environmental Engineering, Pukyong National University, 45, Yongso-ro, Nam-gu, Busan, 48513, Korea
*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365, Sinseon-ro, Nam-gu, Busan, 48547, Korea
(Received 6 October 2015; Received in revised form 24 November 2015; accepted 8 December 2015)

요 약

본 연구에서는 CO₂를 이용한 알칼리폐수의 중화처리 시 jet loop reactor의 적용가능성을 검토하고자 하였다. 이를 위해 연속식 jet loop reactor에서 pH=10.1인 알칼리 폐수의 유입유량($Q_{L,in}$ =0.9~6.6 L/min)과 유입가스유량($Q_{G,in}$ =1~6 L/min)을 변화시키면서 유출수의 pH 변화 및 CO₂ 제거특성을 살펴보았다. 중화반응 후 유출수의 pH는 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 1.1일 때는 $Q_{G,in}$ 및 $Q_{L,in}$ 이 증가하여도 pH가 7.2 정도로 일정하게 유지되었다. 그러나 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 1.1 이상에서는 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 증가할수록 CO₂ 제거효율 및 배출수의 pH가 증가하는 경향을 보였다. 본 연구범위에서 얻어진 최대 CO₂ 제거효율은 98.06%로 $Q_{G,in}$ =2 L/min, $Q_{L,in}$ =4 L/min인 조건이었으며, 이때의 유출수 pH는 8.43 이었다.

Abstract – This paper investigates the feasibility of applying the jet loop reactor for the neutralization of alkaline wastewater using carbon dioxide (CO₂). In this study, pH changes and CO₂ removal characteristics were examined by changing influent flow rate of alkaline wastewater (initial pH=10.1) and influent CO₂ flow rates. Influent flow rates of alkaline wastewater ($Q_{L,in}$) ranged between 0.9 and 6.6 L/min, and inlet gas flow rate ($Q_{G,in}$) of 1 and 6 L/min in a lab-scale continuous flow jet loop reactor. The outlet pH of wastewater was maintained at 7.2 when the ratio ($Q_{L,in}/Q_{G,in}$) of $Q_{L,in}$ and $Q_{G,in}$ was 1.1. However, the CO₂ removal efficiency and the outlet pH of wastewater were increased when $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ ratio was higher than 1.1. Throughout the experiments, the maximum CO₂ removal efficiency and the outlet pH of wastewater were 98.06% and 8.43 at the condition when $Q_{G,in}$ and $Q_{L,in}$ were 2 L/min and 4 L/min, respectively.

Key words: Alkaline Wastewater, CO₂ Absorption, Neutralization, Jet Loop Reactor, CO₂ Removal Efficiency

1. 서 론

산업의 발전에 따라 다양한 산업공정으로부터 많은 양의 알칼리 폐수가 배출되고 있다. 각종 산업공정으로부터 발생된 알칼리폐수는 주로 황산이나 염산과 같은 강산을 사용하여 중화처리하고 있으나, 강산을 사용할 경우 설비 부식 및 취급상의 위험이 항상 내재되어 있다. 이에 대한 해결 방안으로 알칼리폐수 중화에 연소공정에서 배출되는 CO₂를 알칼리 폐수의 중화제로 활용하기 위한 연구가 일

부 연구자들에 의해 진행된 바 있다. CO₂를 사용하여 알칼리 폐수를 중화할 경우엔, 강산을 사용할 때와는 달리 중화반응에 완충영역이 존재하여 CO₂가 다소 과잉으로 투입되더라도 pH를 6~7 사이로 유지하는 것이 용이하고, 장치 재질의 부식문제를 크게 줄일 수 있다. 또한, 알칼리 폐수 중화처리에 연소 배가스 중의 CO₂를 이용하게 되면 CO₂의 배출량도 감소시킬 수 있을 뿐 만 아니라 중화제인 강산을 CO₂로 대체할 수 있어 매우 경제적인 수처리 방법이 될 수 있다고 보고된 바 있다[1].

한편, 산업적으로 널리 활용되고 있는 기체 흡수장치로는 bubble column[2], agitated vessel[3], packed tower[4] 등이 있으나, Gaddis[5]에 따르면 bubble column은 장치구조가 간단한 반면 다른 장치에 비해 물질전달율이 낮은 특징이 있고, agitated vessel은 임펠러의 교반에 따른 높은 난류강도로 인해 물질전달율이 높지만 임펠러의 작동에

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: leejk@pknu.ac.kr

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.

필요한 추가 동력비가 요구되며, packed tower는 충전된 충전물에 의해 기-액 접촉 면적은 증가되는 반면 높은 압력강하가 문제점으로 보고된 바 있다.

Bohner and Blenke[6]는 기-액 흡수 반응에서 기존의 흡수반응기에 비해 더욱 높은 흡수율을 얻기 위해 jet loop reactor를 개발한 바 있다. Jet loop reactor는 이류체 노즐에서 생성된 액체 제트에 의해 미세한 기포가 형성되어 기-액 간의 접촉 면적이 증대되고, 고속의 제트류에 의해 난류강도가 증가되는 특징이 있다. 또한 jet loop reactor에서는 annular space (draft tube 외부와 반응기 내부 공간)로 상승하는 기-액 흐름의 일부가 이류체 노즐에서 분사된 제트류에 의해 draft 내부로 재순환됨에 따라 기포의 체류시간이 증가하여[7], 이로 인해 타 반응기에 비해 가스 흡수율이 높다는 장점이 있다. 따라서 CO₂를 이용한 알칼리폐수 중화에 jet loop reactor를 이용할 경우 CO₂ 흡수율을 높일 수 있어 보다 효과적일 것으로 기대된다.

Son 등[8] 및 Cha 등[9]은 연소배가스 중의 CO₂와 다양한 산업 공정으로부터 배출되는 알칼리 폐수를 동시에 처리하는데 jet loop reactor를 적용하고자, 반회분식 jet loop reactor에서 합성 알칼리 폐수에 의한 CO₂ 흡수 특성을 조사한 결과, 낮은 pH에서도 높은 CO₂ 흡수 제거효율을 얻은 바 있다. 그러나, 연소배가스 중의 CO₂를 활용하여 알칼리 폐수를 처리하는 분야에 jet loop reactor를 현장 적용하기 위해서는 연속식 반응기에서 알칼리폐수 중화처리에 관한 기초 연구 자료가 확보되어야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 연속식 jet loop reactor에서 CO₂를 이용한 알칼리폐수의 중화에 관한 기초자료를 확보하고자 하였으며, 이를 위해 연속식 jet loop reactor 내로 알칼리폐수와 CO₂ 함유 조제가스를 연속적으로 주입하면서 조업조건 변화에 따른 알칼리폐수 중화 특성 및 CO₂의 제거특성을 파악하였다.

2. 실험

CO₂를 이용한 알칼리 폐수 중화처리 연구를 위해 lab-scale의 연속식 jet loop reactor 시스템을 이용하였으며, 시스템 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 시스템은 크게 저장조, jet loop reactor, 정량펌프, 순환펌프, CO₂ bomb로 구성되어 있다.

실험에 사용된 jet loop reactor는 하향류 형태의 원통형 구조로 반응관, draft tube, 기-액 분리조, 이류체 노즐로 구성되어 있다. Jet loop reactor의 상세한 구조와 치수는 Son 등[8]의 문헌을 참고하여 전체 높이 1 m, 유효용적 24 L가 되도록 아크릴로 제작하였다.

장치의 작동원리는 먼저, 정량펌프(WT600-2J, Longer Co., China)로 jet loop reactor에 폐수 24 L를 채운 뒤 순환펌프(PM-300PM, WILO, South Korea)로 폐수를 이류체 노즐의 액체유도관으로 유입하고, 가스는 CO₂ bomb (Air 85%, CO₂ 15%)의 레귤레이터를 통해 이류체 노즐의 가스유입관으로 연속적으로 흘려보낸다. 이때 이류체노즐에서 액체유량(Q_{L,N})은 Cha 등[9]의 연구결과를 참고하여 높은 난류강도를 형성할 수 있도록 20 L/min으로 설정하였다. 노즐의 토출부에서는 기체유도관을 통해 유입된 가스와 액체유도관을 통해 유입된 모사폐수의 혼합이 이루어지고 미세기포가 형성되어 토출부로 분사된다. 노즐로부터 분사된 유체는 draft tube의 내부를 통해 하향류로 흐른 후, annular space 하부에서 상향류로 흐른다. 이 과정에서 draft tube 외벽쪽에 근접한 stream line을 타고 상승한 기체와 액체의 일부는 노즐에서 분사되는 유체에 의해 다시 draft

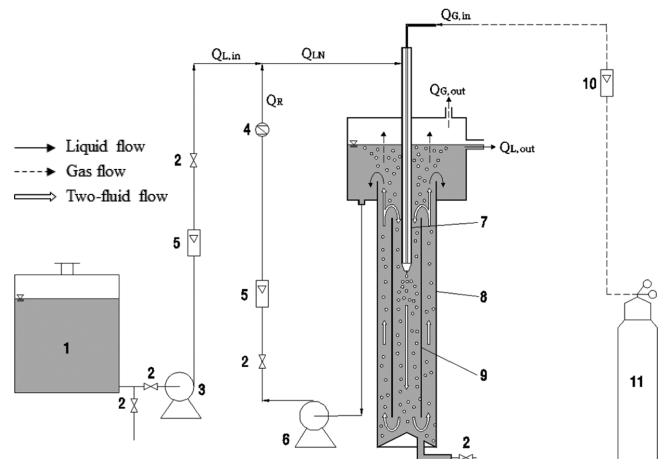


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus used in the study.

- 1. Storage tank
- 2. Valve
- 3. Volumetric pump
- 4. Check valve
- 5. Liquid flowmeter
- 6. Circulation pump
- 7. Two-fluid nozzle
- 8. Jet loop reactor
- 9. Draft tube
- 10. Gas flowmeter
- 11. CO₂ bomb

tube 내부로 재순환 된다. 그러나 상향류의 유체 중 반응조 외벽에 가까운 유체(즉, draft tube 외벽으로부터 먼 쪽 유체)의 일부는 재순환되지 않고 기-액 분리조로 흘러 들어간다. 기-액 분리조로 흘러 들어간 유체 중 기체는 액체로부터 분리되어 상부의 가스배출관을 통해 배출되고, 액체는 순환펌프를 통해 반응기 외부로 순환되어 다시 이류체 노즐로 분사된다.

한편 본 연구에서는 Son 등[8]이 제시한 B시의 염색공업단지에서 배출되는 알칼리폐수와 유사한 성상의 모사폐수를 조제하여 사용하였으며, Table 1에 모사폐수의 성상을 나타내었다. CO₂를 이용한 알칼리폐수 중화처리 실험은 알칼리 모사폐수 24 L를 jet loop reactor에 채운 다음 초기운전모드, 유입 폐수유량(Q_{L,in}), 유입 가스 유량(Q_{G,in}) 등을 변화시키면서 폐수의 pH 및 유출가스 중 CO₂ 물 분율을 측정하는 방법으로 진행되었으며, Table 2는 적용된 조업조건을 나타낸 것이다.

Table 2에서 보는 바와 같이 본 연구에서는 jet loop reactor의 초기운전모드를 semi-batch to continuous mode와 continuous mode

Table 1. Characteristics of the synthetic wastewater used in the experiment

Contents	Value
pH	10.1
NaOH	Adjusting pH
NH ₃ -N	60 mg/L
Tap water	1 L

Table 2. Operating parameters used in the experiment

Parameters	Value
Inlet gas flow rate (Q _{G,in})	1~6 L/min
Inlet liquid flow rate (Q _{L,in})	0.9~6.6 L/min
Liquid flow rate at a two-fluid nozzle (Q _{L,N})	20 L/min
Temperature	25 °C
Gas Composition	CO ₂ 15%, Air 85%
Operating mode	Semi-batch to continuous, Continuous

로 구분하여 실험을 진행하였다. semi-batch to continuous mode는 정량펌프를 이용하여 jet loop reactor 내부에 알칼리폐수(초기 pH 10.1) 24 L를 채운 다음, 알칼리폐수의 유입 없이 CO₂를 함유한 모사가스를 2 L/min으로 주입하여 반응기 내의 pH가 7이 될 때 즉, 중화되었을 때부터 연속적으로 알칼리폐수를 주입하여 중화처리하는 방법으로 운전한 것이다. 그리고 continuous mode는 jet loop reactor 내부에 알칼리폐수 24 L를 채운 뒤 초기 가동에서부터 연속적으로 알칼리폐수 및 모사가스를 주입한 것이다.

또한 본 연구에서의 유입 폐수량($Q_{L,in}$) 및 유입 가스유량($Q_{G,in}$)은 jet loop reactor의 연속 운전이 가능한 범위에서 결정하였다. 즉, 유입 폐수의 경우 높은 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비에서 $Q_{L,in}$ 의 유입을 방해하지 않도록 최대 유량을 $Q_{L,in}=6.6$ L/min으로 설정하였으며, 유입 가스의 경우 낮은 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비에서 $Q_{G,in}$ 가 증가함에 따라 가스유입량에 영향을 받는 것으로 나타나 최대 유량을 $Q_{G,in}=6$ L/min으로 설정하였다.

한편 jet loop reactor 시스템이 정상상태에 도달하는 시간은 초기 작동 이후 15~23분이 소요되는 것으로 나타나 운전시간 30분 경과 후의 유출수 pH 및 유출가스 중 CO₂ 물분율을 각각 측정하였으며, 이를 위해 pH meter (Orion 4Star, Thermo scientific, Singapore) 및 CO₂ 가스 분석기(Optima 7, MRU Instruments, Inc., Germany)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 시스템 초기 가동 시 운전모드 선정

알칼리폐수 중화처리 시스템에서 먼저 고려되어야 할 것은 시스템의 초기 가동 시 정상상태에 도달하기 전까지 발생하는 폐수에 대한 처리 방안이다. 본 연구에서는 초기 가동 시 유출되는 알칼리폐수의 처리 방안으로 별도의 폐수 집수 설비를 두는 것과 알칼리폐수를 순환하여 초기 폐수 유출량을 제어하는 방법에 대해 검토하였다. 이를 위해 시스템의 초기 운전모드를 semi-batch to continuous mode 및 continuous mode로 설정하여 실험을 실시하였으며, 각 운전 모드별로 조업시간에 따른 반응기내부 및 유출수의 pH 변화를 조사하였다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 semi-batch to continuous mode는 jet loop reactor 내부에 알칼리폐수(pH₀=10.1)를 채운 후 반응기 내부의 pH가 7이 될 때 즉, 중화될 때까지 모사가스만을 일정 유량으로 주입한 다음 알칼리폐수를 유입시키는 방법으로 운전한 것이고, continuous mode는 초기 가동에서부터 알칼리폐수와 모사가스를 함께 유입시키면서 운전한 것이다.

Semi-batch to continuous mode의 경우 jet loop reactor 내의 알칼리폐수가 중화되기 전까지 유출되는 알칼리폐수는 없다. 그러나 continuous mode의 경우 처음부터 연속적으로 알칼리폐수가 유입되기 때문에 시스템 가동 초기에 pH가 높은 알칼리폐수가 외부로 유출된다. 또한 continuous mode에서 알칼리폐수가 중화되어 정상상태가 될 때까지 소요되는 시간은 본 실험조건($Q_{G,in}=2$ L/min, $Q_{L,in}=2$ L/min)에서 대략 55분인 것으로 나타나, 하루 8시간 정도 가동되는 작업장의 경우 폐수발생량의 11% 이상이 중화되지 않고 유출될 것으로 분석되었다.

한편 알칼리폐수 중화처리 시스템에서 반응기 내부의 pH가 7.1이 될 때를 정상상태로 간주하고 각 운전 mode별로 정상상태에 도달

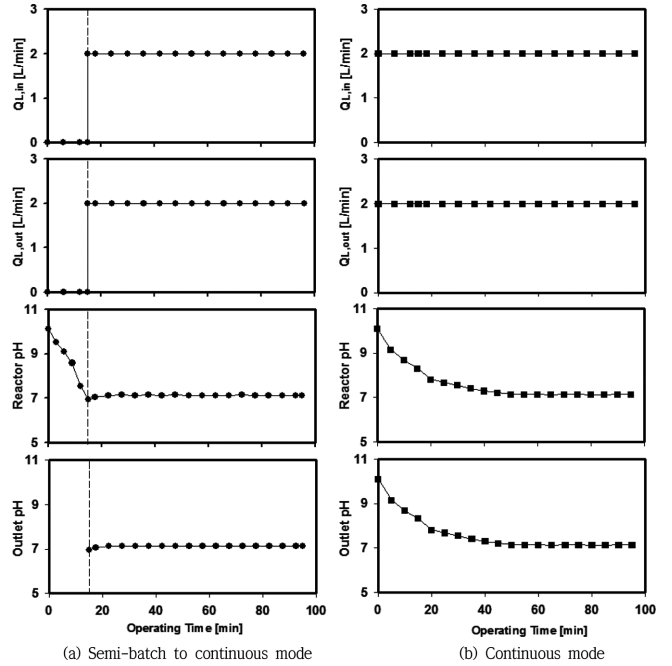


Fig. 2. System operation characteristics according to the start-up mode: $Q_{G,in}=2$ L/min, $Q_{L,in}=2$ L/min.

할 때까지 소요되는 시간을 검토하였으며, semi-batch to continuous mode일 때 17.5분으로 continuous mode에서 대략 55분이 소요되는 것에 비하여 상당히 짧은 것으로 나타났다.

그러므로 알칼리폐수 중화처리 시스템의 초기 가동은 짧은 시간 내에 정상상태에 도달할 수 있고 초기 알칼리폐수의 유출을 방지할 수 있는 semi-batch to continuous mode를 선택하는 것이 바람직할 것으로 판단된다. 또한 semi-batch to continuous mode는 초기 알칼리폐수 유출수의 수집을 위한 별도의 집수설비가 필요 없어, continuous mode에 비해 보다 경제적인 것으로 예상된다.

3-2. 알칼리폐수 및 CO₂ 유입 유량변화에 따른 유출수의 pH 변화

연속식 jet loop reactor을 이용한 알칼리폐수 중화시 적절한 알칼리폐수 및 CO₂의 공급조건을 선정하기 위해 유입 폐수량($Q_{L,in}$) 및 가스유량($Q_{G,in}$)을 변화시키면서 유출수의 pH 변화를 살펴보았으며, 이를 Fig. 3, 4에 나타내었다.

Fig. 3 및 Fig. 4에서 보는 바와 같이 유출수의 pH는 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 1.1일 때는 $Q_{G,in}$ 및 $Q_{L,in}$ 이 증가하여도 pH가 7.2 정도로 유지되었으나, $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 1.1 미만에서는 $Q_{G,in}$ 및 $Q_{L,in}$ 이 증가함에 따라 pH가 감소하고 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 1.1 보다 큰 경우에는 pH가 점차 증가하는 경향을 나타냈다.

이는 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 1.1 이하인 조건에서는 주어진 범위에서 알칼리폐수의 유입량이 증가하더라도 중화반응에 필요한 CO₂ 요구량 이상으로 가스가 공급되었기 때문에 유출수의 pH가 일정하게 유지되거나 낮아졌을 것으로 판단된다. 그러나 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 1.1 보다 큰 경우에는 중화반응에 필요한 CO₂ 양이 충분하지 않아 $Q_{L,in}$ 이 증가함에 따라 pH가 증가하였거나, 반응기 내로 공급되는 유체(알칼리폐수 및 CO₂)의 유량이 커서 공급된 CO₂의 일부가 반응기 외부로 그대로 유출되기 때문에 $Q_{G,in}$ 가 증가하더라도 오히려 pH가 증가하는 경향이 나타난 것으로 판단된다.

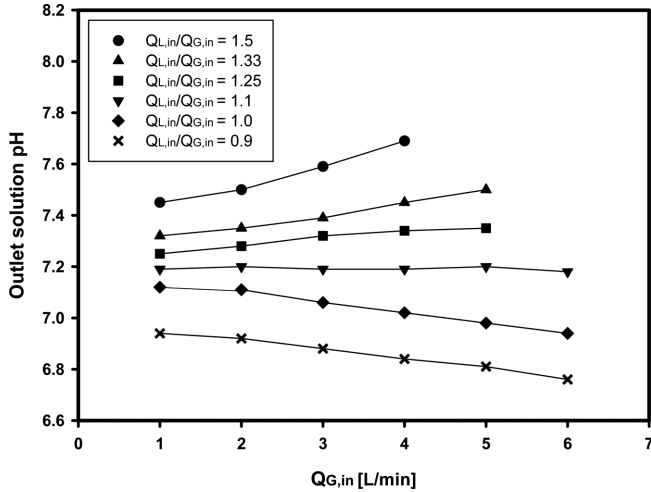


Fig. 3. Effect of the $Q_{G,in}$ on outlet solution pH ($C_0=0.15$, $pH_0=10.1$, $Q_{LN}=20$ L/min).

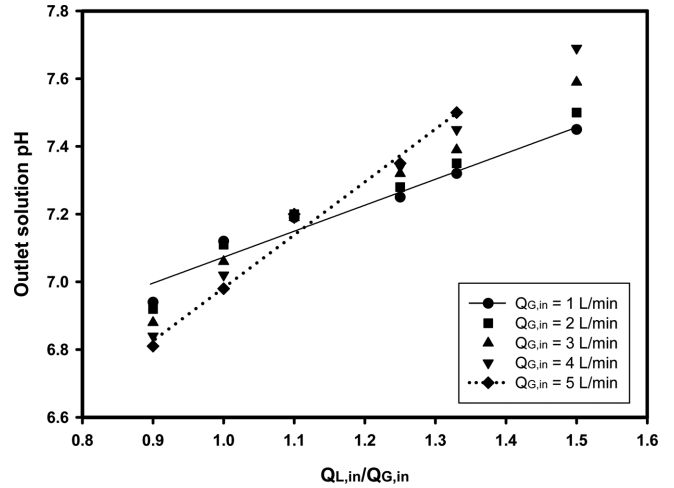


Fig. 5. Effect of the $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ ratio on outlet solution pH.

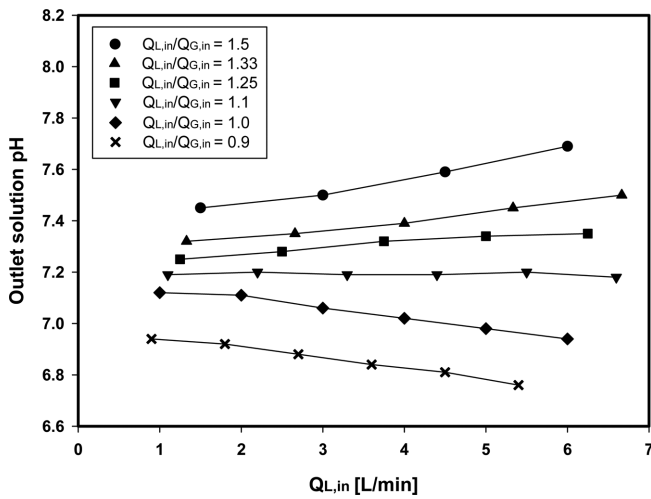


Fig. 4. Effect of the $Q_{L,in}$ on outlet solution pH ($C_0=0.15$, $pH_0=10.1$, $Q_{LN}=20$ L/min).

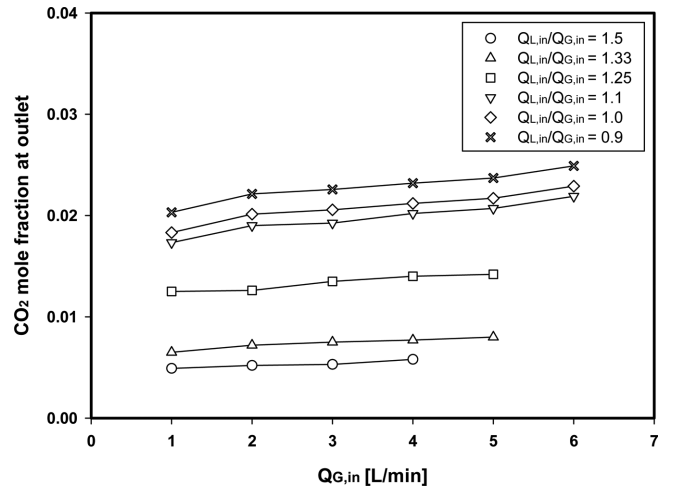


Fig. 6. Effect of the $Q_{G,in}$ on CO₂ mole fraction at outlet.

한편 본 연구를 위한 알칼리폐수 및 CO₂ 유량은 각각 $Q_{L,in}=0.9 \sim 6.6$ L/min, $Q_{G,in}=1 \sim 6$ L/min 범위로 설정하였으며, 모든 운전범위에서 폐수처리방류수의 수질배출허용기준인 pH 5.8~8.6 조건을 만족하였다. 또한 lab-scale의 연속식 jet loop reactor를 이용한 실험에서 $Q_{L,in}=6.6$ L/min, $Q_{G,in}=5$ L/min인 조건에서 단위시간당 가장 많은 양의 알칼리 폐수를 중화처리 할 수 있었으며, 이때 유출수의 pH는 7.5로 측정되었다.

Fig. 5는 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비에 따른 유출수의 pH 변화를 나타낸 것으로, Fig. 3에서와 같이 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 1.1인 조건에서 $Q_{G,in}$ 값이 증가하여도 유출수의 pH가 일정하게 유지됨을 볼 수 있었다. 그리고 $Q_{G,in}$ 값이 작을수록 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 증가함에 따라 유출수의 pH가 완만하게 증가하였으며, $Q_{G,in}$ 값이 클수록 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 증가함에 따라 유출수의 pH가 급격히 증가하는 경향을 보였다.

3.3. 알칼리 폐수 및 CO₂ 유입 유량변화에 따른 CO₂ 제거효율

연속식 jet loop reactor를 이용하여 알칼리 폐수를 중화 처리하는 경우 유입 폐수유량($Q_{L,in}$) 및 유입 가스유량($Q_{G,in}$)에 따른 배가스

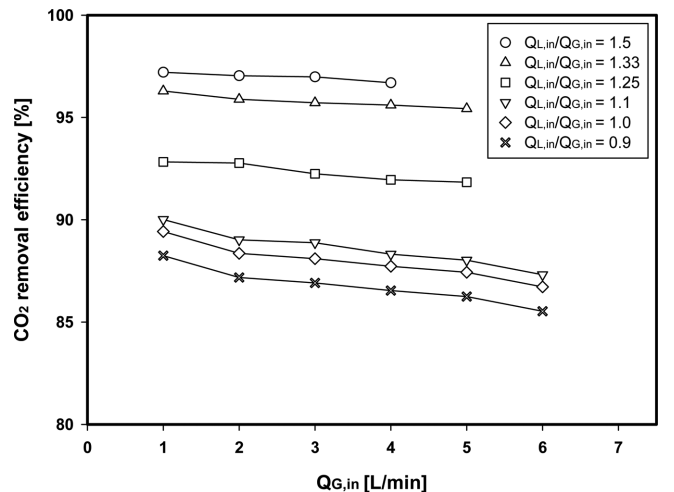


Fig. 7. Effect of the $Q_{G,in}$ on CO₂ removal efficiency.

중 CO₂ 제거율을 살펴보기 위해 $Q_{G,in}$ 변화에 따른 배출가스 중의 CO₂ 몰분율 및 CO₂ 제거효율을 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타내었다. 이때 CO₂ 제거효율은 다음의 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$\eta_{CO_2} = \frac{Q_{G,in} \times y_{CO_2,in} - Q_{G,in} \times y_{CO_2,out} \times \frac{y_{air,in}}{y_{air,out}}}{Q_{G,in} \times y_{CO_2,in}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 η_{CO_2} 는 CO₂ 제거효율, $Q_{G,in}$ 는 가스유량, y_{CO_2} 는 CO₂의 몰분율, y_{air} 는 air의 몰분율, 첨자 in과 out은 반응기로의 유입과 유출을 나타낸다.

Fig. 6을 보면 $Q_{G,in}$ 가 증가함에 따라 유출가스 중의 CO₂ 몰분율이 점차 증가하였으며, 이러한 경향은 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 1.1 이하일 때 더욱 뚜렷하다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 1.1 이하일 때 중화반응에 필요한 CO₂ 요구량 이상으로 가스가 공급되었거나, $Q_{G,in}$ 가 증가함에 따라 유출수의 pH가 감소하여 CO₂ 몰분율이 증가하였기 때문으로 판단된다.

유출수의 pH가 감소함에 따라서 유출가스 중의 CO₂ 몰분율이 증가하는 이유는 CO₂를 이용한 알칼리용액의 중화반응 메커니즘으로 설명이 가능하다[10]. CO₂를 이용한 알칼리용액의 중화는 반응식 (2)에서 (4)로 요약 할 수 있는데, 먼저 반응식 (2)에 의하여 용액 중으로 흡수된 CO₂(aq)는 OH⁻와 반응하여 반응식 (3)과 (4)가 진행된다.



알칼리용액의 pH가 높은 경우 OH⁻ 농도가 높기 때문에 용액에 흡수된 CO₂(aq)가 반응식 (3)에 의하여 빠르게 소모되며, 이에 따라 반응식 (2)가 연속적으로 진행된다. 한편 중화반응이 진행됨에 따라 용액 내의 OH⁻ 농도가 점차 감소되어 반응용액의 pH가 낮아지게 되며, 용액의 pH가 낮아질수록 유출가스 중의 CO₂ 몰분율이 증가한다. 따라서 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 1.1 이하일 때는 $Q_{G,in}$ 가 증가함에 따라 유출수의 pH가 감소하여 유출가스 중의 CO₂ 몰분율이 증가한 것으로 판단된다.

또한 Fig. 7을 보면 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 클수록 CO₂ 제거효율은 높았으며, 동일한 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비에서 $Q_{G,in}$ 가 증가함에 따라 CO₂ 제거효율이 감소하는 경향을 보였다. 이는 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 큰 경우 중화반응에 필요한 CO₂ 요구량이 많아지며, 이로 인해 배가스 내 CO₂ 제거효율이 높게 나타난 것으로 판단된다. 그리고 $Q_{G,in}$ 가 증가할수록 CO₂ 제거효율이 감소한 것은 유량증가에 따라 유입가스의 반응기 내 체류시간이 감소하여 일부 미반응 CO₂가 유출되었기 때문으로 판단된다.

한편 본 연구의 실험조건 내에서 CO₂ 제거효율은 모두 85% 이상으로 높게 나타났다. 이는 jet loop reactor의 특징상 이류체 노즐에서 형성되는 고속의 제트류로 인해 버블의 크기가 미세하게 형성되어 기-액 접촉면적이 클 뿐만 아니라, 고속 제트류에 의한 높은 난류 강도 생성으로 인해 기체의 흡수율이 크게 증진되었기 때문이다.

3-4. 중화처리 후 배출수의 pH 변화에 따른 CO₂ 제거효율

연속식 jet loop reactor에서 CO₂를 이용한 알칼리페수 중화처리 시 배출수의 pH와 CO₂ 제거효율과의 상관관계를 검토하고자 하였으며, 이를 위해 본 연구에 적용된 다양한 조업조건에서의 배출수 pH와 CO₂ 제거효율을 정리하여 Fig. 8 및 Table 3에 나타내었다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 증가할수록 CO₂ 제거효율 및 배출수의 pH가 높아지는 경향을 나타냈다. 이와 같은 결과

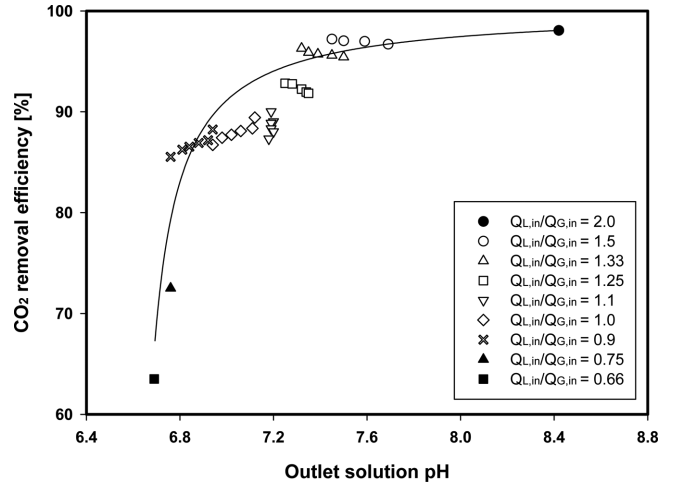


Fig. 8. Effect of the outlet solution pH on CO₂ removal efficiency.

Table 3. Outlet solution pH and CO₂ removal efficiency with respect to operating parameters

$Q_{G,in}$ [L/min]	$Q_{L,in}/Q_{G,in}$ ratio	$Q_{L,in}$ [L/min]	Outlet solution pH	η_{CO_2} [%]
1	0.9	0.9	6.94	88.25
	1.0	1.0	7.12	89.42
	1.1	1.1	7.19	90.01
	1.25	1.25	7.25	92.83
	1.33	1.33	7.32	96.29
2	1.5	1.5	7.45	97.21
	0.9	1.8	6.92	87.18
	1.0	2.0	7.11	88.36
	1.1	2.2	7.2	89.02
	1.25	2.5	7.28	92.77
3	1.33	2.66	7.35	95.89
	1.5	3.0	7.5	97.04
	2.0	4.0	8.43	98.06
	0.9	2.7	6.88	86.92
	1.0	3.0	7.06	88.10
4	1.1	3.3	7.19	88.88
	1.25	3.75	7.32	92.25
	1.33	4.0	7.39	95.72
	1.5	4.5	7.59	96.98
	0.9	3.6	6.84	86.54
5	1.0	4.0	7.02	87.73
	1.1	4.4	7.19	88.32
	1.25	5.0	7.34	91.95
	1.33	5.33	7.45	95.60
	1.5	6.0	7.69	96.69
6	0.9	4.5	6.81	86.24
	1.0	5.0	6.98	87.43
	1.1	5.5	7.2	88.02
	1.25	6.25	7.35	91.84
	1.33	6.6	7.5	95.43
7	0.9	5.4	6.76	85.53
	1.0	6.0	6.94	86.72
	1.1	6.6	7.18	87.31

는 앞서 설명한 바와 같이 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 낮은 경우에는 알칼리폐수의 중화에 요구되는 CO_2 공급량이 충분하기 때문에 중화반응이 진행됨에 따라 용액 내의 OH^- 농도가 점차 감소되어 반응용액의 pH가 낮아지게 되나, 용액의 pH가 낮을수록 유출가스 중의 CO_2 물분율이 증가되기 때문에 배가스 내 CO_2 제거효율이 낮게 나타난 것으로 판단된다.

이에 반해 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 높은 경우에는 중화에 요구되는 CO_2 공급량이 충분하지 않기 때문에 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 낮은 경우에 비해 배출수의 pH가 높게 나타난 것으로 판단되며, 배가스 내 CO_2 제거효율이 높게 나타난 것은 pH가 높은 용액은 OH^- 농도가 높기 때문에 용액에 흡수된 $CO_2(aq)$ 가 반응식 (3)에 의하여 빠르게 소모되기 때문으로 판단된다.

한편 연속식 jet loop reactor에서 CO_2 를 이용한 알칼리 폐수 중화처리시 배출수의 pH가 7.6 이상에서 유입가스 내 CO_2 제거효율이 96% 이상으로 높은 값을 보였으며, pH가 7인 중성 영역에서도 86% 이상의 높은 CO_2 제거효율을 보였다. 이는 semi-batch식 jet loop reactor에서 알칼리폐수 중화에 CO_2 를 이용한 Son 등[8]의 연구 결과와 유사하다.

그리고 앞에서 나타난 가장 많은 양의 알칼리폐수를 중화처리 할 수 있는 조건에서의 배출수 pH는 7.5로 나타났으며, 이때의 CO_2 제거효율은 95.43%로 semi-batch식 jet loop reactor를 이용한 연구 결과와 동일하게 높은 CO_2 제거효율을 얻을 수 있었다.

이는 semi-batch식 운전을 실시할 때와 마찬가지로 연속식으로 운전시 높은 CO_2 제거효율을 얻을 수 있었으며, 현장에 연속식으로 적용시 높은 CO_2 제거효율을 얻을 수 있을 것이라 판단된다.

동일한 $Q_{G,in}$ 에서 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 증가할수록 pH가 증가하며 CO_2 제거효율은 증가하는 경향을 보인다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 유출수의 pH가 높을수록 CO_2 제거효율이 증가하기 때문이다. 또한 동일한 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비에서 $Q_{G,in}$ 가 증가할수록 CO_2 제거효율은 감소하는 경향을 보인다.

한편 Table 3에서와 같이 $Q_{G,in}=2$ L/min, $Q_{L,in}=4$ L/min인 조건에서 유출수의 pH는 8.43이었으며, 이때 CO_2 제거효율은 최대치인 98.06%를 얻을 수 있었다. 그리고 동일한 반응기 규모에서 가장 많은 양의 알칼리폐수를 처리할 수 있는 조건은 $Q_{G,in}=5$ L/min, $Q_{L,in}=6.6$ L/min이었으며, 이때 유출수의 pH는 7.5로 폐수의 배출허용기준을 만족하며 CO_2 제거효율은 95.43%로 높게 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 연속식 jet loop reactor에서 CO_2 를 이용한 알칼리 폐수의 중화처리 특성을 파악하기 위해 유입폐수유량($Q_{L,in}=0.9 \sim 6.6$ L/min), 유입가스유량($Q_{G,in}=1 \sim 6$ L/min) 등을 변화시키면서 pH 변화 및 CO_2 제거특성을 검토하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Jet loop reactor의 초기 가동방식을 선정하기 위해 semi-batch to continuous mode 및 continuous mode를 비교하였으며, 시스템 초기 가동은 정상상태에 도달하는 시간이 짧고 작동 초기의 알칼리폐수 유출을 방지할 수 있는 semi-batch to continuous mode로 운전하는 것이 적절한 것으로 판단되었다.

(2) 연속식 jet loop reactor에서 CO_2 를 이용한 알칼리 폐수(pH₀=10.1) 중화처리시 본 연구에서 설정한 조업조건에서 유출수의 pH는

모두 폐수의 배출허용기준인 pH 5.8~8.6을 만족하였으며, $Q_{G,in}=5$ L/min, $Q_{L,in}=6.6$ L/min 인 조건에서 단위시간당 가장 많은 양의 알칼리 폐수를 중화처리 할 수 있었다.

(3) 중화반응 후 유출수의 pH는 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 1.1일 때는 $Q_{G,in}$ 및 $Q_{L,in}$ 이 증가하여도 pH가 7.2 정도로 유지되나, $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 1.1 미만에서는 $Q_{G,in}$ 및 $Q_{L,in}$ 이 증가함에 따라 pH가 감소하고 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 1.1 보다 큰 경우에는 pH가 점차 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 $Q_{G,in}$ 값이 작을수록 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비의 증가에 따라 유출수 pH가 완만하게 증가하고, $Q_{G,in}$ 값이 클수록 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비의 증가에 따라 유출수의 pH가 급격히 증가하는 경향을 보였다.

(4) $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 1.1 이하인 조건에서 $Q_{G,in}$ 값이 증가할수록 유출가스 중 CO_2 물분율이 증가하나 $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 클수록 CO_2 제거율이 높아졌으며 모든 조업범위에서 85% 이상의 높은 제거효율을 보였다.

(5) $Q_{L,in}/Q_{G,in}$ 비가 증가할수록 CO_2 제거효율 및 배출수의 pH가 높아지는 경향을 보였으며, pH 7~8.4 범위에서의 CO_2 제거효율은 87~98% 정도로 높게 나타났다. 따라서, CO_2 를 이용한 알칼리폐수 중화공정에 jet loop reactor 시스템의 적용이 가능하며 CO_2 제거 및 알칼리 폐수 중화성능이 우수할 것으로 판단된다.

(6) 본 연구범위에서 얻어진 최대 CO_2 제거효율은 98.06%로 $Q_{G,in}=2$ L/min, $Q_{L,in}=4$ L/min인 조건이었으며, 이때의 유출수 pH는 8.43 이었다. 또한 동일 반응기에서 가장 많은 양의 알칼리폐수를 처리할 수 있는 조건은 $Q_{G,in}=5$ L/min, $Q_{L,in}=6.6$ L/min 이었으며, 이때 유출수 pH는 7.5이고 CO_2 제거효율은 95.43%이다.

감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2014년)에 의하여 연구되었음(C-D-2014-0429).

References

1. Ko, K. S., "A Study on Utilization of CO_2 -rich Exhaust Gas for pH Control of Alkaline Wastewater," Ph. D. Dissertation, Sunchon National University, Sunchon, Korea(2010).
2. Fleischer, C., Becker, S. and Eigenberger, G., "Detailed Modelling of the Chemisorption of CO_2 into NaOH in a Bubble Column," *Chem. Eng. Sci.*, **51**(10), 1715-1725(1996).
3. Park, S. W., Sohn, I. J., Park, D. W. and Oh, K. J., "Absorption of Carbon Dioxide into Non-Newtonian Liquid. I. Effect of Viscoelasticity," *J. Sep. Sci. Technol.*, **38**(6), 1361-1384(2003).
4. Mahamoudkhani, M., Heidel, K. R., Ferreira, J. C., Keith, D. W. and Cherry, R. S., "Low Energy Packed Tower and Caustic Recovery for Direct Capture of CO_2 from Air," *Energy Procedia.*, **1**(1), 1535-1542(2009).
5. Gaddis, E. S., "Mass Transfer in Gas-liquid Contactors," *Chem. Eng. Process.*, **38**(4-6), 503-510(1999).
6. Bohner, K. and Blenke, H., "Gasgehalt und Flussigkeitumwälzung in Schlaufenreaktor," *Verfahrenstechnik*, **6**, 50-57(1972).
7. Chiastel, L. and Fadavi, A., "New Concept of Jet Loop Bioreactor," *Nova Biotechnologica*, **4**(1), 89-100(2006).
8. Son, M. K., Sung, H. J. and Lee, J. K., "Neutralization of Synthetic Alkaline Wastewater with CO_2 in a Semi-batch Jet Loop Reactor," *Chem. Eng. Res. Des.*, **87**(1), 105-112(2009).

- tor," *J. Korean Society of Combustion*, **18**(2), 17-22(2013).
9. Cha, G. E., Sung, H. J., Lim, J. H., Lee, T. Y. and Lee, J. K., "CO₂ Absorption Characteristics of a Jet Loop Reactor with a Two-fluid Swirl Nozzle in an Alkaline Solution," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**(4), 701-705(2014).
10. Darmana, D., Henket, R. L. B., Deen, N. G. and Kuipers, J. A. M., "Detailed Modelling of Hydrodynamics, Mass Transfer and Chemical Reactions in a Bubble Column using a Discrete Bubble Model : Chemisorption of CO₂ into NaOH Solution, Numerical and Experimental Study," *Chem. Eng. Sci.*, **62**(9), 2556-2575(2007).