



工學碩士 學位論文

CO₂ 흡수 및 Struvite 결정화에 Jet Loop Reactor의 적용 연구



2014年 2月

釜慶大學校大學院

環境工學科

차고은

工學碩士 學位論文

CO₂ 흡수 및 Struvite 결정화에 Jet Loop Reactor의 적용 연구



2014年 2月

釜慶大學校大學院

環境工學科

차 고 은

차고은의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2014年 2月 21日



主	審	工學博士	李 柄 憲
委	員	工學博士	呂碩埈
委	員	工學博士	李濟根



I. 제목 차례

I. 제목차례	 •••••• i
Ⅱ. 그림차례	 ······iii
Ⅲ.표 차례	 ······iv
V. Abstract	 •••••• V

1. 서 론 ······	••1
2. 이론적 배경	 3
21 Let loop reactor	
2.1.1. 구조	·••3
2.1.2. 원리	•••4
213 유체역한적 특성	5
	7
2.2. Struvite	•••1
2.2.1. 물리·화학적 성질	·••7
2.2.2. 결정화에 pH가 미치는 영향	·••7
2.2.3. 결정화에 온도가 미치는 영향	8
2.2.4. Mg. N. P 공급원으로서의 struvite	8
	Ŭ

3. Part 1: 이유체 선회노즐을 장착한 Jet Loop Reactor의 CO₂ 흡수특성

11 서로	3
	0
3.2. 실험장치 및 방법	3.2
3.3. 결과 및 고찰	3.3
3.3.1. 액체 순환유량의 변화에 따른 중화시간	
3.3.2. CO ₂ 이용율17	
3.3.2.1. 순간 CO ₂ 이용율17	
3.3.2.2. 총괄 CO ₂ 이용율21	
3.4. 결론 ···································	3.4

4. Part 2: Jet Loop Reactor에서 Struvite 결정화에 의한 하·폐수 중의 질소·인 제거

4.1 서론 ···································
4.2 실험장치 및 방법
4.3 결과 및 고찰
4.3.1. Aeration에 의한 pH변화 특성
4.3.2. Mg/P 몰비 변화에 따른 T-P 제거율
4.3.3. Mg 공급원 종류에 따른 T-P 및 NH ₃ -N 제거율
4.3.4. Aeration이 struvite 결정화 반응에 미치는 영향
4.3.5. 각 조업조건에 따른 약품비 비교
4.4. 결론



Ⅱ. 그림 차례

- Fig. 1. Principle of jet loop reactor with internal circulation. 4
- Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus used in this study.12

- Fig. 5. Effect of the liquid circulation flow rate on the neutralization time.16
- Fig. 6. Effects of the CO_2 injection time on alkalin solution pH and mole fraction of CO_2 at the outlet ($Q_G=1L/min$, $Q_R=20L/min$).

Fig. 10. Schematic of the experiment apparatus that was used in this study. $\cdot \cdot 26$ Fig. 11. pH change with respect to the aeration time (Q_L=20 L/min, Q_G=3 L/min). $\cdot \cdot \cdot \cdot 29$ Fig. 12. Effect of the Mg/P molar ratio change on the T-P utilization. $\cdot \cdot \cdot \cdot 31$ Fig. 13. Effect of the Mg source on the T-P utilization. $\cdot \cdot \cdot 32$ Fig. 14. Effect of the Mg source on the NH₃-N utilization. $\cdot \cdot \cdot 33$ Fig. 15. Effect of the aeration on the T-P utilization. $\cdot \cdot 34$

Fig. 16. Effect of the aeration on the NH₃-N utilization. -------35

S CH OL N

Ⅲ. 표 차례

Table 1	1.	Characteristics of synthetic wastewater28
Table '	2	Operating conditions
	۷.	Operating conditions
Table 3	3.	Amount of chemicals added and the cost of chemicals with respect to
		operating parameters



Application of Jet Loop Reactor to Struvite Crystallization and CO₂ Absorption

Go-Eun Cha

Department of Environmental Engineering Graduate School, Pukyong National University

Abstract

Part 1

To investigate the performance of a jet loop reactor with the two-fluid swirl nozzle (TSN), CO_2 absorption experiments in an alkaline solution were performed. The experimental results obtained in the reactor were compared with those in a jet loop reactor with the two-fluid conventional nozzle (TCN). In the study, the neutralization time of alkaline solution and the CO₂utilization were used as the indice for a comparison of the reactor performance. Due to flow. the neutralization times of alkaline the swirling solutions by CO₂inthereactor with the TSN were shortened compared with those in the reactor with the TCN. Also, the instantaneous and / or overall CO₂removal efficiencies in the reactor with the TSN were higher than those in the reactor with the TCN at the same liquid circulation flow rate.

The characteristics of phosphorus removal from the wastewater containing high concentrations of PO_4^{3-} and NH_4^+ by struvite formation in a jet loop reactor was investigated. By adding air into the jet loop reactor, the initial pH of the wastewater(pH=7.2) was gradually increased to 8.0 due to the CO_2 stripping. As a result, the amount of caustic chemicals added to maintain a desired level of operational pH of 8.5 could be reduced. The molar ratio of Mg:P in the wastewater used was always below 1. Therefore, the magnesium concentration was the limiting factor for struvite formation. To find the effective magnesium source, MgCl₂, MgSO₄, MgO, MgO+MgCl₂, and MgO+MgSO₄ were used as a magnesium source. Among these chemicals, MgO+MgSO₄ was the most effective in saving the operational cost. Throughout the experiments, a high percentage (89%) of phosphorus removal was achieved when MgCl₂ was used as an Mg source. The removal efficiencies of phosphorus in the jet loop reactor with aeration were higher than those in the reactor without aeration.



기-액 흡수반응에서 기체의 흡수효율은 흡수탑 내에서 가스의 체류시간과 흡수속도에 크게 기인된다(Cao et al., 2007). 이에 따라 선행연구자들은 기-액 반응에서 기체의 흡수율을 증진시키고자 흡수장치개발에 초점을 맞추어왔다. 지금까지 개발된 흡수장치로는 packed tower(Luo et al., 2004), spray tower(Li et at., 2010), bubble column(Darmana et al., 2007; Fleischer et al., 1996; Shah et al., 1982), agitated vessel(Pakr et al., 2003) 등 여러 종류의 흡수반응기가 있으며, 다양한 분야에 적용되었다. Gaddis(Gaddis, 1990)의 보고에 따르면, bubble column은 장치가 간단하고 내식성 재료에 의한 제작도 용이하나, 타 장 치에 비해 물질전달효율이 낮은 단점이 있다. Agitated vessel은 임펠러의 교반 에 의한 기-액간의 높은 난류강도, 넓은 접촉면적을 가짐으로써 물질전달율이 향상되는 특징이 있으나, 임펠러의 작동을 위한 추가적인 동력장치가 요구된 다. 그리고 packed tower는 장치 내에 충진물을 채우고, 여기에 액을 분사함으 로써 높은 기-액 접촉 면적을 가지는 장점이 있지만, 압력강하가 높은 단점이 있고 하였다.

이러한 문제를 해소하기 위하여 jet loop reactor가 개발(Bohner and Blenke; 1972)되었으며, jet loop reactor는 설치면적도 상대적으로 적고 순환관을 통하 여 액체와 기체가 일정한 궤도를 순환하면서 원활한 기-액 혼합과 산소전달율 증진 등의 효과가 있다고 보고하였다.

이 점을 이용하여 암모니아의 stripping을 통한 탈질(Petruccioli et al., 2007), 양돈페수의 유기물 제거(Kang et al., 1990), 양조장 페수의 호기성 처리 (Maurizio et al., 2002), CO₂에 의한 고알칼리 페수의 중화(Son et al., 2013) 등 연구가 수행된 바있다. 보고된 바에 따르면 jet loop reactor는 draft tube 내부 에 설치된 이유체 노즐에서 기체와 액체가 분사될 때 생성되는 액체제트에 의 해 미세한 기포가 형성되어 기-액간의 접촉 면적이 넓어지고 난류강도가 증진 된다. 또한, draft tube 내부를 하향류로 흐르던 유체가 annular space를 통해 상향류로 올라간 후, 기-액 흐름의 일부가 draft tube 내부로 재순환되어 기포 의 체류시간이 증가하고 이로인해 높은 물질전달율을 가지게 된다(Pohorecki and Moniuk, 1998). 이러한 특징에 따라 기-액 흡수반응을 포함하는 화학적, 생 물학적 처리에 적용연구가 수행된 바 있으나, 보다 다양한 분야에 응용연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는jet loop reactor의 적용연구로서 CO₂의 흡수에 의한 알 칼리용액의 중화하는 연구와 struvite 결정화 연구로 구분하여 적용 가능성을 알아보고자 하였다.

먼저 part 1에서는 기-액 반응기로서 높은 물질전달율을 갖는 jet loop reactor를 이용하여 알칼리 용액에 연소 배가스중의 CO₂를 흡수시켜 중화하는 연구로서, Lee and Son이 개발한 이유체 선회노즐(Two-fluid swirl nozzle, TSN) 을 jet loop reactor에 적용하여 기존의 이유체 노즐(Two-fluid conventional nozzle, TCN)과 CO₂ 흡수 성능을 비교하였다. TSN은 액체유도관내에 선회류를 형성시키는 선회류 형성기를 추가하여 액체가 노즐 팁으로 분사될 때 선회류 를 형성하도록 설계·제작되었다. 이에 따라 분사된 선회류에 의하여 더욱 미 세한 기포가 형성되며, 반응기 내의 난류강도 또한 보다 강해지고 기체의 체류 시간이 늘어나는 효과를 가져와 TCN을 사용하는 것에 비하여 더 높은 물질전 달율을 보일 것으로 예상된다. 따라서 본 연구의 part 1에서는 TSN이 부착된 jet loop reactor와 기존의 TCN이 부착된 jet loop reactor에서 CO₂를 흡수제거 하는 과정에서 두 nozzle간의 성능을 비교평가하고자 하였다. 성능평가는 일정 조업조건에서 알칼리용액의 pH가 10.1에서 7.0까지 중화되는 시간과 CO₂ 이용 율을 측정하여 비교하였다.

한편, 앞서 언급한 대로 jet loop reactor는 이유체 노즐에서 분사되는 액체와 기체로 인해 반응기에서 aeration까지 할수 있다는 장점이 있다. 이에 따라 jet loop reactor를 이용하여 struvite 결정화 반응을 시킬 경우, 폐수 중의 용존 CO₂가 탈기되어 폐수의 pH를 일부 상승시킬수 있다. 또한, 종래의 struvite 결 정화 시스템에서는 aeration을 위한 별도의 외부 반응조를 추가로 설치하여 aeration을 하였으나, jet loop reactor를 사용하는 경우 aeration과 결정화 반응 을 하나의 반응기에서 수행할수 있다. 따라서 part 2에서는 jet loop reactor를 struvite 결정화반응기로 적용한 jet loop crystallizr에서 pH 상승병, Mg 공급원 의 종류, aeration의 효과 그리고 약품비용을 고려하여 적용가능성을 검토하고 , 이때의 최적의 조업조건을 도출하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1. Jet Loop Reactor

2.1.1. 구조

Jet Loop reactor는 Loop reactor의 일종으로 높이와 직경의 비가 5~7:1 인 실린더형이다. 반응기 내부 가운데에는 양쪽 끝이 개방된 dratf tube가 수직으로 놓여 있으며, 반응기 상부 중앙에는 공기와 액체가 공급되는 이 유체 노즐(two-fluid nozzle)이 놓여 있다.

산기 역할을 하는 이유체 노즐은 원추형으로 중심에 공기가 유입되는 가스유입관이 있고 그 바깥으로는 물이 통과하는 액체유입관이 있다. 반 응기 상부에는 기액분리조가 있는데, 이것은 물을 배출시키고 물속에 함 유된 기포를 분리하는 공간이다. 이유체 노즐이 반응기 하부에 있지 않고 상부에 있는 이유는 먼저 노즐의 가스유입관 끝부분에서 매우 낮은 정압 을 가져 대기로부터 공기가 자연적으로 흡입되기 때문에 송풍기를 이용 하지 않아도 되기 때문이다. 또한 반응기 내에 기포는 더 긴 체류시간을 가지며 dratf tube을 따라 최소한 한번은 순환하기 때문이다.(Vogelpohl, 1988)

그러나 노즐로 흡입되는 공기량은 제한되는데 노즐로 주입되는 주어진 순환수량과 주어진 노즐과 dratf tube의 크기에서 공기량은 최대가 된다.

A 10

म व्यं म

2.1.2. 원리



본 연구에서 사용한 jet loop reactor의 구조와 액체-기체의 흐름은 Fig. 1과 같다. Jet loop reactor의 원리는 loop 반응기와 유사하다. 우선 최소 한 1개 이상의 loop에 의한 액체순환 M₂가 형성된다. M₁ 흐름(through flow)은 반응기 내 dratf tube이 내부를 통과하게 되어, 순환흐름 M₂와 합 쳐진 후 M₃(M₃=M₁+M₂)를 형성하면서 연속적으로 순환하게 된다(Blenke, 1979).

M₁은 반응기 상부에 설치된 이유체 노즐을 통하여 반응기내로 주입된 다. M₁은 이유체 노즐 끝부분에서 20m/s 이상의 높은 유속의 액체제트 (liquid jet)를 만들어 순환과을 따라 반응기 하단으로 내려간다. 이때 M₁ 의 운동량 전달에 의하여 순환흐름(circulation flow) M₂를 잡아당기게 되 고 계속해서 dratf tube 내관과 외관으로 M₃가 흐르게 된다. 따라서 불연 속 운전 시 펌프순환에 의하여 액체 노즐로 재순환된다. 연속운전 및 슬 러지 반송이 있는 경우 유입수 및 반송슬러지 주입량에 의해 M₁이 불연 속 운전의 경우보다 더욱 증가한다. 따라서 반응기로부터 유입되는 유출 수량을 뺀 두 흐름의 차이만큼 재순환된다. Jet Loop reactor에서 가스전달은 이유체 노즐에 의하여 이루어진다 (Wachmann et. al, 1984).

중심에 있는 노즐에 높은 속도(V_L)로 물이 주입되면 노즐 끝부분에서 액체제트와 미세 기포가 만들어 진다. 이 때 액체제트의 Impulse는 두 가 지 역할을 하는데 첫째로 물과 기포 혼합체가 dratf tube을 따라 순환될 수 있도록 유도한다. 둘째로는 갑자가 횡단면으로 확장되게 하여 가스유 입관 끝부분에 음압을 형성해서 공기를 흡입하고 가스유입관하부에 공기 구결(air skull-cap)을 만들게 한다.

자유 액체제트(free liquid jet)의 중심부에서는 높은 전단력(shearing force)에 의하여 미세기포로 유입되는 공기(V_G)의 1차분산(primary dispersion)이 일어난다. 이유체 노즐에서 형성된 미세기포와 액체혼합은 dratf tube 아래로 내려가 바닥에 부딪쳐 dratf tube 외벽을 따라 상승한다. 그 일부는 dratf tube 내부로 재순환되고 나머지는 반응기 상부 degassing chamber로 나간다. 재순환되는 기포는 노즐 아래 부분의 액체 제트 경계면 바깥에서 2차확산(secondary dispersion)이 된다.

이유체 노즐에 액체가 유입되어 높은 속도의 액체제트를 형성하기 위 하여 일정량의 물이 연속적으로 공급되어야 하는데, 반응기 상부 기액분 리조의 물을 순환펌프로 연속적으로 주입한다.

2.1.3. 유체역학적 특성

본 연구에서 사용되는 jet loop reactor는 CO₂의 흡수연구에서는 기체-액체가, struvite의 결정화 연구에서는 기체-액체-고체가 혼합되어 반응하 는 다상 거동 반응기이다.

다상 거동 반응기에서 기체-액체사이에서의 물질 전달률은 유체역학에 의하여 결정된다. 유체역학은 비상경계면(specific phase interface), 각 상 의 체류시간, 재혼합, 농도분포 등에 영향을 미친다.

Jet loop reactor는 반응조 내에서 유체유속이 매우 크다. 재순환율이 크면 클수록 기체상태의 공기가 액체 속으로 용존 시키는 데 필요한 시 간이 커지는데, 이는 액체의 재순환이 반응조 내 기체를 더욱 더 균일하 게 확산시키기 때문이다.

유체 흐름 형태는 흐름방향에 따라 다른 양상을 나타낸다. Jet Loop reactor에서는 상부에 이유체 노즐에 의하여 유체가 분사되어 하향류 (downconer flow)로 유속변화에 따라 다양한 흐름양상을 나타낸다.

내부순환 액체나 기체의 유속이 증가함에 따라 Swirling flow pattern은 간헐적으로 straight flow와 wavy flow로 대체될 것이다. 하향류의 기체와 액체 유속이 상승하려는 bubble의 유속을 초과할 때 Straight bubble flow 가 관측된다(Sigel et al., 1986). 기체유량이 매우 낮을 경우 기체-액체 분리조에서 3상 혼합물로부터 기체상이 거의 분리되기 때문에 어떠한 air bubble도 액체의 순환에 편승 하지 않는다. 그러나 기체 유량이 더욱 증가함에 따라 air bubble은 하향 류 흐름에 편승하게 되고 기체유속이 어떤 한계이상으로 상승하게 되면 기체의 재순환이 발생하며 이 때 액체 순환속도는 bubble의 종단 유속이 상이 되어야 한다.

액체순환은 jet loop reactor 설계의 주요한 인자이다. 왜냐하면 반응기 상부에 놓인 이유체 노즐의 액체유속에 따라 흡입되는 공기량이 달라지 고, 액체순환 유속은 다상 물질의 혼합정도와 물질전달 계수에 영향을 미 치기 때문이다.

액체 순환유속은 액체의 점성도와 액상의 heterogeneous bubble의 방해 정도가 증가함에 따라 감소한다. 반응기 혼합물의 점성도가 커지게 되면 반응기 내부의 마찰 손실이 커지게 되어 액체 순환유속을 감소시키게 된 다. 또 heterogenous bubble의 방해가 커지면 dratf tube에서 gas hold-up 을 높여 주게 되어 액체 순환을 위한 정력학적 추진력을 감소시킨다. 반 응기 가운데 dratf tube을 가지는 Jet Loop reactor의 경우 2개의 소용돌 이가 형성되는데 하나는 dratf tube 바로 위에, 다른 하나는 하부 측변 가 장자리에서 생성된다(Weiland, 1984).

이유체 노즐에서는 액체를 강하게 분사시킴으로서 3상 혼합물을 운동 량 전달에 의해 혼합되는 순환 흐름을 유발시킨다. 이것은 유입되는 공기 또는 고형물 같은 불용성 물질을 매우 효과적으로 확산시켜 완전 혼합을 유도한다. 따라서 Jet Loop reactor는 이유체 노즐을 통해서 빠르게 전달 되며 빠른 유속을 유지하므로 접촉 시간이 극대화된다.(Son, 2009)

व म व म

2

2.2.1. 물리·화학적 성질

Struvite은 아래 반응식 (1)과 같이 생성되며, Mg²⁺ : NH₄⁺-N : PO₄³-P의 몰비가 1 : 1 : 1로 구성되어 있는 결정체이다.

$$Mg^{2^+} + NH_4^+ + PO_4^{3^-} + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$$
 (1)

Guanite 또는 magnesium ammonium phosphate(MAP)라고도 불리어 지 며, 존재 형태로는 MgNH₄PO₄ • H₂O, MgNH₄PO₄ • 6H₂O의 두가지 형태로 백색을 띄고 있다. 비중은 1.7이며 열을 가했을 때 분해되고, 물에 대한 용해도가 낮으며, 산성 용액의 경우 용해도는 매우 높다. 또한 알카리 용 액에서는 용해되지 않는다고 알려져 있다(Borgerding, 1972).

2.2.2. pH의 영향

struvite는 어떤 계에서 Mg²⁺, NH₄⁺-N, PO₄³⁻-P 이온들의 농도가 struvite solubility를 초과할 때 생성되는데 이때 그 계(system)내의 pH와 이온들 의 농도에 의존하게 된다. 이 세 성분들은 모두 pH에 의존하기 때문에 pH와 함께 struvite solubility도 변하게 된다(Ohlinger et al., 1998). 또한, thermodynamic solubility product는 pH에 따라 거의 변하지 않지만 struvite의 용해도는 pH에 매우 크게 의존한다고 보고한바 있다(Burns and Finlayson, 1982). Struvite의 pH에 따른 용해도에 관한 여러 연구에 서 struvite의 최소 용해도는 pH에 매우 크게 의존한다고 하였다. Struvite의 pH에 따른 용해도에 관한 여러 연구에서 struvite의 최소 용 해도는 pH 8.5 - 9.5사이에서 나타나며(Corre et al., 2007), Burns and Finlayson(1982)는 소변(urine)에서 struvite 형성에 필요한 pH는 7이상이 며, pH 7.4에서 pH 6.8로 단지 pH가 0.6만 떨어져도 용해도가 75% 증가 하게 되며 pH를 4.0으로 떨어뜨리면 용해도가 70배 정도 증가하게 된다 는 연구 결과를 발표하였다. Borgerding(1972)은 struvite의 용해도가 pH 가 증가하면 감소하게 되며 struvite의 생성 효율을 높이기 위해서는 pH 가 8.0 이상이 되어야 한다고 보고하였다.(Kim, 2006)

온도에 따른 struvite의 용해도는 많은 사람들에 의하여 연구되어졌다. Borgerding(1972)은 약 25℃에서 MgNH4PO4・6H2O의 용해도가 500mg/L 를 나타내는 반면 Chirmuley(1995)의 연구에서는 25℃에서 MgNH4PO4・ 6H2O의 용해도가 160mg/L라고 보고하였다. Burns and Finlayson(1982)은 온도가 증가함에 따라 struvite의 용해도도 증가한다고 보고하였지만 하 지만 이러한 경향은 약 25℃에서 용해도가 최대이고 온도가 높아짐에 따라 용해도가 감소하는 경향이 나타났다. 또한, 온도에 따른 solubility product constant(Ksp)는 많은 연구자들에 의하여 연구되었으며, 이 값은 연구자들에 따라 다소의 차이가 있다.

25℃에서 알려진 pK_{sp}는 12.6~13.15이며 12.6(25℃, 지금까지 at negligible ionic strength)이 가장 널리 인용되는 값이다(Ohlinger et al., 1998). Taylor et al., (1963)는 ionic activity와 magnesium phosphate complex의 여러 종류중 하나의 magnesium phosphate complex 만을 고 려하여 같은 온도에서 13.15(25℃, negligible ionic strength)의 pKsn값을 얻었다. 이 값은 1982년 Abbona와 그의 동료들이 연구한 값과 일치했으 며, 1994년까지 가장 정확한 값으로 인식되었다(Buchanan et al., 1994). 하지만 위의 pKsn 값들은 실제 폐수에서 반드시 고려해야 할 이온강도 (Ionic strength) 및 여러 이온들과의 관계를 무시한 계산 값들이며, 이러 한 점을 인식한 Ohlinger et al.(1998)은 3종의 magnesium phosphate complexes와 이온강도를 고려하여 pKsp 값이 13.26 이라는 연구 결과를 발표하였다. 이는 Talyor et al.(1963)이 발표한 pKsp값과 거의 비슷하 다.(Kim, 2006) ET I

2.2.4. Mg, N, P 공급원으로서의 struvite

Bridger et al.(1962)이 struvite를 잔디, 과일나무, 묘목, 꽃등 각종 식물 에 적용하여 비료로서의 효용성에 대하여 검증하였으며, 시험결과 struvite가 비료로서 탁월한 효과를 발휘함을 입증하였다. Balsam fir를 대상으로 실험한 결과 struvite를 적용한 것이 비료를 주지 않은 것보다 길이가 중량면에서 2배 이상 성장률이 좋았으며 같은 조건에서 red spurce의 경우 4배이상의 성장률 차이를 보였다.

White pine, Douglas fir, American holly, Multi-flora rose, Norway spruce, slashpine 및 다른 여러 식물에 struvite를 적용한 결과 재래식 비료를 사용한 것보다 잎의 색깔이 더 진하고 성장률이 좋음이 관찰되 었다. 숲을 대상으로 한 실험에서 struvite를 비료로 이용한 결과 비료를 이용하지 않은 경우에 비해 Loblolly pine, White pine, Tulip poplar, Norway spruce, Black locus에 대해 숲의 부피가 각각 75, 24, 57, 27, 69%가 증가하는 결과를 얻었다. 이 이외에도 여러 식물에 대해 struvite 를 비료로 사용하여 괄목할 만한 결과를 얻었으며 위의 여러 예들은 struvite에 함유되어 있는 질소, 인 마그네슘 성분중 질소와인의 역할에 의한 것으로 생각된다고 Bridger et al.(1962)은 말하고 있다. 또한 magnesium source로서의 struvite의 역할에 관한 실험결과 마그네슘이 부족한 토양에서 크는 감자에 1-4-4의 비율로 제조된 struvite와 Mg을 포함한 상업용 비료, Mg를 포함하지 않은 상업용비료를 적용하여 상호 비교하였을 때 Mg을 포함한 상업용 비료에 적용되어 큰 감자가 Mg이 없는 비료에 적용되어 큰 감자가 Mg이 없는 비료에 적용되어 큰 감자가 Mg이 없는 비료에 적용되어 큰 감자보다 20% 더 상품성이 있는 감자로 수확 되었으며, struvite에 적응된 감자는 Mg을 포함하지 않은 상업용 비료에 비해 42% 더 상품성이 있는 감자를 수확하였다고 보고하고 있다. 이는 기존의 비료보다 struvite가 Mg공급 측면에서 더 효율적이라는 것을 나타내는 것이다.(Kim, 2006)



part 1

이유체 선회노즐을 장착한 jet loop reactor의 CO₂ 흡수특성

3.1. 서론

기-액 흡수반응에서 기체의 흡수효율은 흡수탑 내에서 가스의 체류시간과 흡수속도에 크게 기인된다(Cao et al., 2007). 이에 따라 선행연구자들은 기-액 반응에서 기체의 흡수율을 증진시키고자 흡수장치개발에 초점을 맞추어왔다. 지금까지 개발된 흡수장치로는 packed tower(Luo et al., 2004), spray tower(Li et at., 2010), bubble column(Darmana et al., 2007; Fleischer et al., 1996; Shah et al., 1982), agitated vessel(Pakr et al., 2003) 등 여러 종류의 흡수반응기가 있으며, 다양한 분야에 적용되었다. Gaddis(Gaddis, 1990)의 보고에 따르면, bubble column은 장치가 간단하고 내식성 재료에 의한 제작도 용이하나, 타 장 치에 비해 물질전달효율이 낮은 단점이 있다. Agitated vessel은 임펠러의 교반 에 의한 기-액간의 높은 난류강도, 넓은 접촉면적을 가짐으로써 물질전달율이 향상되는 특징이 있으나, 임펠러의 작동을 위한 추가적인 동력장치가 요구된 다. 그리고 packed tower는 장치 내에 충진물을 채우고, 여기에 액을 분사함으 로써 높은 기-액 접촉 면적을 가지는 장점이 있지만, 압력강하가 높은 단점이 있고 하였다.

기-액 흡수반응에서 보다 높은 흡수율을 얻기 위하여 미세기포를 형성시키 고, 난류강도를 증진시킬 수 있는 jet loop reactor가 Bohner et al.(Bohner and Blenke, 1972; Rehm and Reed, 1985)에 의해 개발되었다. Jet loop reactor는 draft tube 내부에 설치된 이유체 노즐에서 기체와 액체가 분사될 때 생성되는 액체제트에 의해 미세한 기포가 형성되어 기-액간의 접촉 면적이 넓어지고 난 류강도가 증진된다. 또한, draft tube 내부를 하향류로 흐르던 유체가 annular space를 통해 상향류로 올라간 후, 기-액 흐름의 일부가 draft tube 내부로 재 순환되어 기포의 체류시간이 증가하게 된다(Pohorecki and Moniuk, 1998). 이러 한 특징에 의하여 기-액간의 물질전달율이 높아지며 이 점을 이용하여 암모니 아의 stripping을 통한 탈질(Petruccioli et al., 2007), 양돈폐수의 유기물 제거 (Kang et al., 1990), 양조장 폐수의 호기성 처리(Maurizio et al., 2002), CO₂에 의한 고알칼리 폐수의 중화(Son et al., 2013) 등 기-액 흡수반응을 포함하는 화 학적, 생물학적 처리에 적용하기 위한 연구가 진행되어 왔다. 최근 Lee and Son(Son et al., 2013)은 jet loop reactor 내부에 설치된 two-fluid nozzle의 구조 를 개선하여 가스와 액체가 nozzle tip에서 분사될 때 draft tube 내부와 외부 에서 swirling flow가 형성되는 two-fluid swirling nozzle(TSN)을 개발하였다. Two-fluid swirling nozzle이 부착된 jet loop reactor는 기존의 two-fluid nozzle 이 부착된 jet loop reactor에 비하여 기포크기가 미세해지며, 기포와 액체가 draft tube와 annular space를 통과할 때 난류강도가 증가하여, 기-액간 물질전 달속도가 더욱 증진될 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 two-fluid swirling nozzle(TSN)이 부착된 jet loop reactor와 기존의 two-fluid conventional nozzle(TCN)이 부착된 jet loop reactor 에서 CO₂를 흡수제거하는 과정에서 두 nozzle간의 성능을 비교평가하고자 하였 다. 성능평가는 일정 조업조건에서 알칼리용액의 pH가 10.1에서 7.0까지 중화 되는 시간과 CO₂ 이용율을 측정하여 비교하였다.

3.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 lab-scale jet loop reactor 시스템은 Fig. 2와 같다. 시스 템의 구성은 크게 jet loop reactor와 저장조, 정량펌프, 순환펌프, CO₂ bomb로 구성되어 있다. 실험에 사용된 jet loop reactor는 down flow 형태의 원통형 구 조이며 내부는 반응관, draft tube, 기-액 분리조, 이유체 노즐로 구성되어 있 다. 반응관, draft tube, 기-액 분리조는 원통형 구조의 투명한 아크릴을 사용하 였다. Jet loop reactor의 전체높이 1 m, 유효용적 28.5 L , 반응관의 높이 0.75 m, 내부직경 0.10 m, draft tube의 높이 0.60 m, 내부직경 0.049 m, 기-액 분리 조의 높이 0.35 m, 내부직경 0.30 m로 하였다.

노즐의 액체유도관은 내부직경 16 mm인 PVC 재질의 관을 사용하였고, 노즐 하부는 토출부로부터 상부 40 mm 지점에서 토출부로 갈수록 내부직경이 점진 적으로 작아져 토출부에서의 내부직경이 5 mm가 되도록 콘(corn) 형태로 제작 하였다.

그리고 기체유도관은 내경 2mm의 스테인리스 튜브를 사용하였으며, 액체유 도관과 동심원을 이룬다.

본 실험에서 사용한 두 가지 노즐의 형태는 Fig. 3과 같다. TCN(Fig.2 (a))을 사용할 경우 액체유도관의 내벽과 기체유도관의 외벽사이를 흐르는 액체가 노 즐 팁에서 수직방향으로 배출된다. 그리고 TSN(Fig.2 (b))을 사용할 경우 액체 가 액체유도관의 하부에 장착된 선회류 형성기에 의해 노즐 팁에서 선회류가 형성되어 배출된다. 가스의 경우 액체유도관 내부에 설치되어 있는 기체유도관 을 통하여 수직방향으로 배출되어 액체 제트에 휩쓸려 미세한 기포가 형성되 며, 바닥의 원뿔형 구조에 부딪혀 더욱 미세한 기포로 깨지고, annular space를 통하여 상향류로 흐르게 된다. 이때 TCN을 사용한 경우에 비해 TSN을 사용하 였을 경우, draft tube 내부와 annular space에서 유체의 흐름이 수직방향과 더 불어 접선방향의 흐름도 존재하여, 더욱 미세한 기포가 형성되며, draft tube와 annular space를 통과할 때 형성된 선회류에 의하여 난류강도가 증진된다.



Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus used in this study.



Fig. 3. The cross-section of the nozzles and routes of liquid, gas, and two-fluid flows : (a) TSN and (b) TCN.

액체저장조는 높이 1.15 m, 지름 0.92 m이며, 총 용량 600 L인 HDPE 재질의 탱크를 사용하였다. 액체저장조 내에는 tap water에 NaOH와 NH4Cl를 주입하여 pH 10.1, NH3-N 60 ppm이 되도록 제조한 알칼리 용액이 담겨있다. 정량펌프 (WT600-2J, Longer Co. China)는 회전수가 60-600 rpm(유량 180-6,000 mL)인 펌프를, 순환펌프(PSS 80-066, Hanil Co. Korea)는 최대 토출량이 80 L/min인 유체펌프를 사용하였으며, CO₂ bomb에는 air 85 %, CO₂ 15 %의 조성비로 혼 합된 조제 도관을 통해 유입된 알칼리 용액의 혼합이 이루어지고 미세기포가 형성되어 토출부로 분사된다. 노즐로부터 분사된 유체는 draft tube의 내부를 통해 하향류로 흐르고, annular space를 상향류로 통과한다. 이 과정에서 draft tube 외벽 쪽에 근접한 stream line을 타고 상승한 기체와 액체의 일부는 노즐 에서 분사되는 유속에 의해 다시 draft tube 내부로 재순환된다. 그러나 상향류 의 유체 중 반응조 외벽에 가까운 유체(즉, draft tube 외벽으로부터 먼 쪽 유 체)는 재순환되지 않고 기-액 분리조로 흘러 들어간다. 기-액 분리조로 흘러 들어간 유체 중 기체는 분리되어 상부 가스유출밸브를 통해 배출되고, 처리수 는 순환펌프를 통해 반응기 외부로 순환되어 다시 이유체 노즐로 분사된다.

알칼리 용액의 유입은 없고, 가스는 지속적으로 유입되는 semi-batch mode에서 TCN과 TSN의 성능을 비교하기 위하여 TCN과 TSN이 각기 장착된 jet loop reactor에 28.5 L의 알칼리 용액을 유입한 후, 알칼리 용액의 순환유량을 12 -32 L/min으로 변화시키면서 일정한 유입가스 유량(1 L/min)에서 알칼리 용액의 pH변화를 측정하였다. 이때 알칼리 용액의 pH가 10.1에서 7.0이 될 때까지 중 화되는 데 걸리는 시간을 중화시간(neutralization time)이라 정의하였다. 또한, 유출가스 중의 CO₂ 몰 분율은 CO₂ 주입시점으로부터 일정시간 간격(2분)으로 CO₂ 측정기(Optima 7, MRU Instruments, Inc. Germany)를 이용하여 연속 측정 하였고, 측정결과로부터 순간 CO₂이용율과 총괄 CO₂이용율을 계산하였다 2.3.1. 액체 순환유량의 변화에 따른 중화시간

Semi-batch mode에서 TCN과 TSN의 성능을 비교하기 위하여 각 노즐이 장착된 jet loop reactor에서 일정한 유량(1 L/min)의 가스가 지속적으로 주입될 때, 액체 순환유량의 변화(12 - 32 L/min)에 따른 알칼리 용액의 pH 변화특성을 Fig. 4에 나 타내었다.



Fig. 4. pH changes with respect to the liquid circulation flow rates in the reactor with TCN and TSN.

Fig. 4를 보면 CO₂의 몰분율이 0.15인 가스를 연속적으로 주입함으로써 알칼리 용액이 중화되어 pH가 감소되는 경향을 볼 수 있다. 이는 가스 중의 CO₂가 알칼리 용액에 흡수되어 OH와 반응하여 용액을 중화시키기 때문이다. 이 결과를 토대로 각 노즐에 대해 액체 순환유량의 변화에 따른 액체의 초기 pH가 10.1에서 7.0까 지 중화되는데 걸린 시간, 즉 중화시간을 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었 다.



Fig. 5. Effect of the liquid circulation flow rate on the neutralization time.

Fig. 5에서 보면 두 가지 종류의 노즐을 사용하였을 때 중화시간은 다르지 만, 공통적으로 액체 순환유량이 12 - 32 L/min으로 증가함에 따라서 중화시 간이 감소한 후 다시 증가하는 경향을 보인다. 이는 Son 등(Son et al., 2013) 이 수행한 연구의 결과와 절대값은 다르지만 경향은 유사하게 나타났다. 이러 한 결과가 나타나는 이유는 액체 순환유량이 증가함에 따라서 기-액상의 난 류강도가 증가되어 기-액간의 물질전달율이 증진되고, 이로 인하여 알칼리 용 액의 중화시간은 감소하지만, 액체 순환유량이 어느 이상을 초과하면 난류강 도는 증가될지라도 기포의 rising velocity가 증가하여 기-액 상의 체류시간이 감소하기 때문에 중화시간이 상대적으로 커진다고보고 하였다. 또한 본 결과 치가 Son 등(Son et al., 2013)의 결과와 절대값에서 차이가 나는 이유로는 사 용한 알칼리 용액의 양적 차이로 판단된다.

Fig. 5의 결과에서 동일한 액체 순환유량에서 TSN의 중화시간이 TCN의 중 화시간에 비하여 전체적으로 짧게 나타났다. 이러한 결과는 draft tube와 annular space에서 기체와 액체의 흐름이 수직방향 만이 존재하는 TCN에 비 하여 TSN을 사용하였을 경우 TSN의 토출부에서 형성된 선회류에 의하여 기 포가 더욱 미세해지며, 난류강도도 강해져, gas film과 liquid film에서의 농도 구배가 증가되어 기-액간의 물질전달률이 상승하기 때문인 것으로 사료된다

3.3.2. CO_2 utilization

3.3.2.1. Instantaneous CO₂ Utilization

본 실험 조건(유입가스 중 CO₂ 몰 분율 0.15, 알칼리 용액의 초기 pH 10.1, Q_G = 1 L/min, Q_R = 20 L/min)에서 CO₂ 주입 시점으로부터 일정시간 간격(2분)으로 CO₂ 주입시간에 따른 알칼리 용액의 pH 변화와 유출가스 중 의 몰 분율 변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.



Fig. 6 Effects of the CO_2 injection time on alkalin solution pH and mole fraction of CO_2 at the outlet ($Q_G=1L/min$, $Q_R=20L/min$).

Fig. 6을 보면 CO₂ 주입시간이 늘어남에 따라서 알칼리 용액의 pH는 감 소하고 유출가스 중의 CO₂ 몰 분율은 서서히 증가하는 경향을 보인다. 이 러한 결과는 알칼리 용액이 용액 속에 흡수된 CO₂에 의하여 중화되기 때문 에 용액의 pH가 감소하게 된다.

용액의 pH가 감소됨에 따라서 유출가스 중의 CO₂ 몰 분율이 증가하는 이 유는 CO₂를 이용한 알칼리 용액의 중화반응 메커니즘으로 설명이 가능하 다. CO₂를 이용한 알칼리 용액의 중화는 반응식 (2) - (4)으로 요약 할 수 있다 (Astarita and Giovanni, 1967; Danckwerts, 1970). 먼저, 반응식 (2)에 의하여 용 액 중으로 흡수된 CO₂(aq)는 OH⁻와 반응하여 반응식 (3)과 (4)이 진행된다.

$$CO_2(g) + H_2O \iff CO_2(aq)$$
 (2)

$$CO_2(aq) + OH^- \Leftrightarrow HCO_3^-$$
 (3)

 $HCO_3^- + OH^- \Leftrightarrow CO_2^{2-} + H_2O \tag{4}$

이때 알칼리 용액의 pH가 높은 용액에서 OH 농도가 높기 때문에 용액에 흡수된 CO₂(aq)가 반응(3)에 의하여 빠르게 소모되며, 이에 따라 반응식 (4) 이 연속적으로 진행된다. 따라서 용액 내의 OH 농도가 감소함에 따라서 알 칼리 용액의 pH가 낮을수록 유출가스 중의 CO₂ 몰 분율이 커지는 것으로 판단된다.

이때, 임의의 시간 t에서 반응기로 유입되는 가스 중의 CO₂ 몰 분율과 유 출가스 중의 CO₂ 몰 분율을 측정한 결과(Fig.6)로부터 임의의 시간 t에서의 순간 CO₂ 이용율을 식 (5)를 이용하여 구할 수 있다.



$$\eta_{CO_2(t)}(\%) = \frac{Q_{G,in} \times y_{CO_2,in} - Q_{G,in} \times y_{CO_2,out} \times \frac{y_{air,in}}{y_{air,out}}}{Q_{G,in}y_{CO_2,in}} \times 100$$
(7)

따라서 본 연구에서는 CO₂ 주입시점으로부터 일정한 시간 간격(2분)으로 유입가스와 유출가스의 CO₂ 몰 분율을 측정한 후, 이들 결과를 이용하여 순간 CO₂이용율을 계산하여 CO₂ 주입 시간에 따른 순간 CO₂이용율과의 관 계를 Fig. 7에 나타냈다.



Fig. 7. Effect of the CO_2 injection time on the instantaneous CO_2 utilization (Q_R =20L/min).

Fig. 7을 보면 CO₂ 가스 주입시간, 즉 CO₂ 가스 주입량이 증가할수록 순 간 CO₂ 이용율은 감소하는 경향을 보인다. 이와 같은 결과는 앞서 설명한 바와 같이 CO₂ 가스 주입량이 증가할수록 알칼리 용액이 중화되어 pH가 낮 아지기 때문이다.

또한 동일한 가스주입량 조건에서 TSN을 사용한 경우가 TCN을 사용한 경우에 비하여 순간 CO₂이용율이 높음을 알수 있다. 이는 TSN에 의하여 형 성된 선회류에 의해 기포의 크기가 더 미세해지며 난류강도가 더 높아지기 때문에 기-액 간의 물질전달율이 증진되었기 때문이다.

Fig. 7에 나타난 결과로부터 알칼리 용액의 pH 변화에 따른 순간 CO₂이용율을 계산할 수 있으며, 이들 관계를 Fig. 8에 나타내었다.



Fig. 8. Effect of the the solution pH on the instantaneous CO_2 utilization (Q_R =20L/min).

Fig. 8을 보면 알칼리 용액의 pH에 대한 순간 CO₂이용율은 높은 pH에서 높게 나타나고, pH가 낮아짐에 따라 감소함을 보인다. 이와 같은 결과는 앞서 설명한 바와 같이 알칼리 용액에서 CO₂의 흡수반응 중 반응식 (3)가 전체 반응을 지배하게되며, 반응식 (3)는 비가역적 반응으로서 반응속도식은 식 (8)과 같은 2차반응으로 나타난다고 보고된 바 있다(Astarita and Giovanni, 1967; Danckwerts, 1970).

 $r_{HCO_{3^{-}}} = k_2 [CO_2] [OH^{-}]$ (8)

따라서 알칼리 용액의 pH가 높을 경우 반응식 (3)의 반응속도가 빨라지게 되어, 순간 CO₂이용율이 높게 나타난다.

Fig. 8에 따르면 TCN과 TSN과의 pH 변화에 따른 순간 CO₂이용율은 둘 다 pH가 낮아짐에 따라 감소하는 경향을 보이나, 동일한 pH에서 TSN이 TCN에 비하여 높게 나타남을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 앞서 설명한 바와 같이 TCN에 비하여 TSN이 형성하는 높은 난류강도에 의해, 기-액 흡 수반응이 일어날 때 gas film과 liquid film에서 기전력에 해당하는 농도구배 가 증가되어 기-액간 물질전달율이 향상되기 때문으로 사료된다(Son et al., 2013). 본 실험조건(유입가스 중 CO₂ 몰 분율 0.15, 알칼리 용액의 초기 pH 10.1, Q_G = 1 L/min)에서 식 (7)에 의하여 계산한 순간 CO₂이용율을 시간에 대한 적분값으로 표현한, 식 (9)를 이용하여 총 CO₂ 주입량 중 알칼리 용액의 초 기 pH(10.1)가 7.0까지 중화하는데 실제 이용된 총괄 CO₂이용율을 계산할 수 있으며, Fig. 9에 액체 순환유량과 총괄 CO₂ 이용율과의 관계를 나타내 었다.

$$\overline{\eta_{CO_2}}(\%) = \frac{\Sigma(\eta_{CO_2(t)} \times \Delta t)}{t_{pH=7} - t_0}$$
(9)

여기에서 $\eta_{CO_2}(t)$ 는 순간 CO₂ 이용율, Δt 는 일정 시간 간격(2분), $t_{pH=7}$ 은 중화시간, t_0 은 초기 시간으로서 0이다.



Fig. 9. Effect of the liquid circulation flow rate on the overall CO_2 utilization.

Fig. 9를 보면 액체 순환유량이 증가함에 따라 총괄 CO₂ 이용율이 최대값 을 나타내는 범위가 존재한다. 이와 같은 결과는 Fig. 5의 결과로부터 예상 될수 있는 결과로서 순환유량이 16-24 L/min범위 내에서 총괄 CO₂ 이용율 이 최대값을 보였다.

두 노즐 모두 총괄 CO2이용율이 97 % 이상이었다. 이는 jet loop reactor

가 미세한 기포의 생성에 의해 기-액 간의 접촉면적이 증대되고, 큰 난류강 도에 기인하여 물질전달율을 얻을수 있기때문이라 사료된다.

또한, TSN을 사용하였을 경우가 TCN을 사용하였을 경우에 비하여 동일 한 순환유량에서 더 높은 총괄 CO₂이용율을 보였으며 이러한 결과는 선회 류 형성기를 거쳐 형성된 선회류에 의하여 기포의 크기가 더욱 작게 형성 되어 기-액간의 접촉면적이 넓어지며, 높은 난류강도가 형성되기 때문으로 판단된다.

3.4. 결 론

본 연구는 초기 pH가 10.1인 알칼리 용액 28.5 L 충진된 jet loop reactor에서 유입가스 중의 CO₂ 몰 분율이 0.15인 가스를 일정량(1 L/min)씩 지속적으로 주입 하면서 액체 순환유량의 변화(12 -32 L/min)에 따른 시간에 대한 알칼리 용액의 pH와 유출가스 중의 CO₂의 몰 분율을 측정하였다. 이들 결과를 이용하여 액체 순 환유량 변화에 따른 중화시간, 순간 CO₂이용율, 총괄 CO₂이용율을 산정한 결과로 부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- TCN과 TSN을 각기 장착한 jet loop reactor를 이용하여 실험을 한 결과, 두 노즐 모두 중화시간이 최저인 액체 순환유량의 범위(Q_R = 16 24 L/min)가 존재하였고 동일한 액체 순환유량 조건에서 TCN을 장착했을 때에 비하여 TSN을 장착했을때가 전체적으로 중화시간이 더 짧은 것으로 나타났다.
- Jet loop reactor에서 CO₂를 주입하여 알칼리 용액을 중화처리할 때, 임 의의 시간 t에서의 순간 CO₂ 이용율은 TSN을 장착한 경우가 TCN을 장 착한 경우에 비하여 높게 나타났으며, 알칼리 용액의 pH가 높을수록 순간 CO₂이용율도 높아지는 경향을 보였다.
- 3. Jet loop reactor에서 초기 pH 10.1인 알칼리 용액을 pH 7로 중화하는데 이용된 총괄 CO₂이용율은 최대값을 보이는 구간이 존재하였으며, TSN과 TCN을 사용했을 때 모두 97 % 이상이었으며, 동일한 액체 순환유량에 서 TSN을 장착하였을 경우가 TCN을 장착하였을 경우에 비하여 높은 총 괄 CO₂이용율을 보였다.



part 2

Jet Loop reactor에서 Struvite 결정화에 의한 하·폐수 중의 질소·인 제거

4.1. 서론

혐기성 소화조 상등액, 탈수기 여액, 축산 폐수 등 N과 P 성분이 다량으로 함유되어 있는 하ㆍ폐수의 경우 N 및 P 성분이 Mg성분과 결합하여 struvite(MgNH4PO4 · 6H2O) 라는 흰색 침전을 생성하는 현상이 종종 나타난다. struvite는 펌프나 이송관 벽 면에 부착되어 성장하여 관과 펌프 등 후단설비에서 파울링을 유발하고, 이로 인 하여 펌프의 동력비 증가, 관 막힘, 슬러지 이송 비용의 증가, 유지보수비용 증가 등의 문제를 야기한다.(Borgerding, 1972) 그러나 하·폐수 중의 N 및 P성분을 struvite로 결정화시키게 되면 유입수 내 N과 P의 농도를 동시에 저감시켜 생물 학적 공법에 가해지는 부하를 낮출 수 있을 뿐만 아니라, 이로 인해 발생하는 슬 러지 양의 저감이 가능한 것으로 보고하고 있다.(Doyle and Parsons, 2002) 또한 결정화된 struvite는 지효성 비료로서 유한한 자원인 P의 대용품으로 재사용이 가능하다는 보고도 있어, struvite의 상업적 이용 가능성이 기대된다.(Munch and Barr, 2001)

이러한 관점에서 일부 연구자들에 의해 산업폐수로부터 NH₃ 제거를 위한 struvite 생성 연구(Diwania et al., 2007), struvite 생성에 pH 및 Mg : P 몰비가 미치는 영향에 관한 연구(Nelson et al., 2003), 폐수 중에 부족한 Mg를 공급하기 위한 공급원으로 MgCO₃, MgCl₂, Mg(OH)₂, MgO 등을 이용한 struvite 결정화연구 (Gunay et al., 2008; Wu and Bishop, 2004)등이 수행된 바 있다. 그러나 struvite 생성과 관련된 대부분의 선행연구들은 struvite 결정화에 따른 폐수 중 N 및 P 성분의 제거율만을 고려하였으며, struvite 결정화 기술의 실용화를 위해서는 이 들 성분의 제거율 외에도 설치비, 약품비 등의 경제성을 함께 고려할 필요가 있 다(Neethling and Benisch, 2004).

운영비 중 가장 큰 비중을 차지하는 약품비는 크게 struvite 결정화에 부족한 Mg 성분을 공급하기 위해 주입하는 약품비와 struvite 결정화에 있어 최적의 pH (8.5 ~ 9.5)(Corre et al., 2007)로 조절하기 위한 약품비로 구분할 수 있다. 일반적 으로 폐수의 초기 pH가 struvite 생성의 최적 pH보다 낮은 경우 NaOH와 같은 알칼리 약품을 주입하여 pH를 조절하고 있다. Battistoni et al.(Battistoni et al., 1997) Pitman et al.(Pitman et al., 1991), Fattah et al.(Fattah et al., 2008)은 struvite 결정화 반응시 pH 조절에 소요되는 약품비 절감을 위해 반응기 외부에 aeration을 위한 별도의 반응조를 설치하여 폐수 중의 용존 CO₂탈기에 의하여 pH를 상승시키는 연구를 수행하였다. 이들의 연구결과에 의하면 aeration을 실 시함으로써 pH가 상승될 뿐만 아니라 struvite의 결정도 더 크게 성장된다고 보 고하고 있다. 그러나 pH 조절을 위한 약품 소비량은 줄어들었으나, 결정화기 외 부에 별도의 반응조를 추가함에 따라 설치비용이 늘어나는 문제점이 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로서 본 연구에서는 struvite의 결정화기 로 jet loop reactor를 이용하여 struvite 결정화에 관한 연구를 수행하고자 하였 다. Jet loop reactor는 폐수 중 암모니아를 stripping시키는 연구(Degermenci et al., 2012), CO₂ 흡수에 의한 고알칼리 폐수의 중화연구(Son et al., 2013)등에 적 용된 바 있으며, 반응기 내에 높은 난류강도가 형성됨에 따라 타 기-액 반응기 에 비하여 물질전달율이 높다고 보고되고 있다. 또한 jet loop reactor는 외부 반 응조가 없이도 반응기 내부에서 결정화와 동시에 aeration이 가능하기 때문에 폐수의 pH 상승시 주입되는 약품 비용 및 별도의 반응조 설치비용을 절감할 수 있을 뿐만 아니라, NH₃ 탈기에 의한 N의 추가적인 제거도 기대할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 lab-scale의 jet loop reactor를 이용하여 하・폐수 내 P 의 제거를 위한 struvite 결정화 연구를 수행하여, struvite 결정화 장치로서 jet loop reactor의 적용 가능성을 검토하고자 하였다. 이를 위해 Mg/P 몰비, pH 상 승방법, Mg 공급원 종류 등의 조업조건을 변화시키면서 jet loop reactor에서의 N 및 P의 제거율, 약품비 등을 살펴보았으며, jet loop reactor에서의 최적 조업 조건을 도출하고자 하였다.

4.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 하·폐수 내 P 성분의 제거를 위한 struvite 결정화 연구를 위하여 lab-scale의 jet loop reactor시스템을 이용하였으며, 시스템의 구성도를 Fig. 10에 나타내었다. 시스템은 크게 저장조, jet loop reactor, 정량펌프, 순환펌 프, 송풍기로 구성되어 있다.

실험에 사용된 jet loop reactor는 하향류 형태의 원통형 구조로 반응관, draft tube, 기액 분리조, 이유체 노즐로 구성되어 있으며, jet loop reactor의 상세한 구조와 치수는 Son et al.(Son et al., 2013)의 문헌을 참고하여 전체 높이 1 m, 유효용적 14 L가 되도록 아크릴로 제작하였다.

장치의 작동원리는 먼저, 정량펌프(WT600-2J, Longer Co.)로 jet loop reactor 에 폐수 14 L를 채운 뒤 순환펌프(PM-300PM, WILO)로 폐수를 이유체 노즐의 액체유도관으로 유입하고, 송풍기(DOA-p704-AA, GAST)로 공기를 이유체 노즐 의 기체유도관으로 유입한다. 이때 액체 순환유량은 Son et al.(Son et al., 2013) 의 연구결과를 참고하여 높은 난류강도를 형성할 수 있도록 20 L/min로 설정하 였으며, 가스유입유량은 3 L/min으로 설정하였다. 노즐의 토출부에서는 기체유 도관을 통해 유입된 공기와 액체유도관을 통해 유입된 모사폐수의 혼합이 이루

어지고 미세기포가 형성되어 토출부로 분사된다. 노즐로부터 분사된 유체는 draft tube의 내부를 통해 하향류로 흐르고, annular space(반응관과 draft tube 사이)를 상향류로 통과한다. 이 과정에서 draft tube 외벽 쪽에 근접한 stream line을 타고 상승한 기체와 액체의 일부는 노즐에서 분사되는 유속에 의해 다시 draft tube 내부로 재순환된다. 그러나 상향류의 유체 중 반응조 외벽에 가까운 유체(즉, draft tube 외벽으로부터 먼 쪽 유체)는 재순환되지 않고 기-액 분리조 로 흘러 들어간다. 기-액 분리조로 흘러 들어간 유체 중 기체는 분리되어 상부 가스유출밸브를 통해 배출되고, 처리수는 순환펌프를 통해 반응기 외부로 순환 되어 다시 이유체 노즐로 분사된다.



Fig. 10. Schematic of the experiment apparatus used in this study.

- 1 : Storage tank
- 2: Valve
- 4 : Flow meter
- 5 : Circulation pump
- 7: Jet loop reactor 8: Two-fluid nozzle 9: Draft tube
- 10 : Gas exhaust valve 11 : Air blower
- 3 : Metering pump
- 6 : Check valve

한편 폐수는 Kim et al.(Kim et al., 2006)이 제시한 초기 pH가 7.2인 혐기성 소화조 상등액이 탈수기를 거쳐서 나온 filtrate/ centrate를 모사한 폐수를 조제 하여 사용하였으며, 조제에 사용한 약품과 주입한 양은 Table 1에 나타내었다. 실험은 조제 폐수 14 L를 jet loop reactor에 채운 다음, NaOH만을 주입하거나 aeration을 한 후 NaOH를 주입하여 최적 pH인 8.5로 조절한 후 Mg 공급원 종 류 및 Mg/P 몰비를 변화시키는 방법으로 진행하였으며, 조업조건은 Table 2에 나타내었다. 그리고 폐수 중의 T-P농도는 Standard methods(Clesceri et al., 2005)의 아스코르빈산 혼액법, NH₃-N의 농도는 Nessler 법(Meseguer et al., 2002)을 이용하여 분석하였다.



Component	Concentration [mg/L]	ON¢	omponent	Concentration [mg/L]	
Glucose	1,000		MgCl ₂ ·6H ₂ O	556	
NH₄Cl	1,600	Mg Source	MgSO ₄	329	
CaCl ₂ ·2H ₂ O	140		MgO	109.6	
FeCl ₃ ·6H ₂ O	8		MgO	80 (MgO)	
NaHCO ₃	1,500			+ 150 (MgCl ₂ ·0H ₂ O)	
KH ₂ PO ₄	360	1	MgO + MgSO4	80 (MgO) + 65(MgSO ₄)	
	0	Ч	21		

Table 1. Characteristics of synthetic wastewater

Cable 2. Operating conditions						
Operating parameters	Conditions					
Method of pH increment	NaOH injetction, NaOH injection after aeration					
Mg/P molar ratio	1.05 - 1.6					
Mg source	MgSO ₄ , MgCl ₂ , MgO, MgO+MgCl ₂ , MgO+MgSO ₄					
Aeration	With or without aeration after adding Mg source					
Gas flow rate(Q _G)	3 L/min					
Liquid circulation flow rate (Q_L)	20 L/min					
рН	8.5					
. 3	CH OL M					

4.3.1. Aeration에 의한 pH변화 특성

본 연구에서 jet loop reactor를 struvite 결정화 반응에 적용하고자 하는 이유는 jet loop reactor의 이유체 노즐팁에서 폐수뿐 아니라 공기도 함께 반응기 내부로 분사되기 때문에 한 공간에서 struvite 결정화 반응과 aeration이 동시에 가능하기 때문이다. 즉 aeration에 의해 폐수의 pH를 상 승시킬 수 있어 NaOH 사용량을 절감할 수 있으며, 반응기 내부에서 높은 난류강도를 형성시켜 struvite 결정화 속도를 촉진할 수 있을 뿐만 아니라 NH₃의 탈기에 의해 N 성분을 추가적으로 제거할 수 있는 등의 다양한 효과 를 기대할 수 있기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 jet loop reactor에서 초기 pH 7.2인 모사폐수를 주 입한 다음 aeration을 실시하여 시간에 따른 pH 변화를 측정하였으며, 이를 Fig. 11에 나타내었다.



Fig. 11. pH change with respect to the aeration time (QL = 20 L/min, QG = 3 L/min).

Fig. 11을 보면, aeration 시간의 경과에 따라 폐수의 pH는 8.0까지 점차 상승한 후 일정하게 유지됨을 알 수 있다. Aeration만으로도 pH가 8.0까지 상승하는 이유는 HCO₃⁻가 함유되어있는 폐수에 aeration을 하면 반응식 (10) 과 같은 반응이 일어나기 때문이다(Battistoni et al., 1997).

$$HCO_3^- + H^+ \to CO_2 \uparrow + H_2O \tag{10}$$

그러나 시간이 경과할수록 pH 상승속도는 점차 감소하여 pH 8.0 정도에 서 유지되었으며, 이는 폐수 중에 존재하는 많은 종류의 이온에 의한 완충 효과 때문으로 여겨진다.

그러므로 본 실험의 대상폐수의 pH를 struvite 결정화반응의 최적 pH인 8.5이상으로 조절하기 위해서는 폐수에 aeration을 한 후 NaOH 약품의 추 가 주입이 필요한 것으로 판단되었다.

4.3.2. Mg/P 몰비 변화에 따른 T-P 제거율

Struvite 결정화를 위해서는 반응식 (11)에서 보는 바와 같이 Mg, N, P 성 분이 일정 비율로 존재해야 한다(Diwania et al., 2007). 일반적으로 혐기성 소화조 상등액, 축산 폐수 등과 같은 폐수에는 N과 P 성분은 다량으로 존 재하지만 Mg성분은 부족하기 때문에 struvite 결정화 반응을 유도하기 위해 서 Mg성분의 외부 주입이 필요하다.

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O \to MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$$
 (11)

따라서 Mg성분의 적정 공급량을 알아보기 위하여 폐수를 aeration한 후 NaOH를 주입하여 초기 pH 7.2에서 8.5로 조절한 다음 Mg/P 몰비를 변화시 키면서 T-P 제거율을 살펴보았다. 초기 Mg/P 몰비는 반응식 (11)를 고려하 여 1.05를 최저비율로 선정하였으며, Mg/P 몰비가 1.6이 될 때까지 Mg 주입 량을 점차 증가시켜 공급하였다.



Fig. 12. Effect of the Mg/P molar ratio change on the T-P utilization.

Fig. 12은 Mg/P 몰비를 변화시켰을 때 반응시간에 대한 T-P의 제거율을 나타낸 것으로 그림에서 보는 바와 같이, Mg/P의 몰비가 1.05-1.6 범위에서 T-P의 제거율은 반응시간이 10분경과시 63 ~ 66 %, 30분경과시 75 ~ 78 %, 60분경과시 85 ~ 88%로 나타났다.

본 실험에서의 T-P 제거율은 Mg/P 몰비를 증가시켜도 크게 변하지 않는 것으로 나타났으며, 이를 바탕으로 struvite 결정화 실험시의 Mg/P 몰비는 Mg 약품비를 고려하여 1.05로 선정하였다.

한편 반응시간 10분경과 후 T-P 제거율은 60분경과 후의 T-P 제거율의 75%로 반응시간 10분 내에 struvite 결정의 대부분이 생성됨을 확인하였는 데, 이러한 결과는 산업폐수를 이용하여 struvite 결정화 연구를 한 Diwani 등의 보고와 일치하는 것이다.

4.3.3. Mg 공급원 종류에 따른 T-P 및 NH3-N 제거율

Struvite 생성에 Mg 공급원이 미치는 영향을 파악하기 위하여 aeration으 로 폐수의 pH를 7.2에서 8.0으로 상승시킨 후 폐수 중 Mg/P 몰비가 1.05가 되도록 MgCl₂, MgSO₄, MgO, MgO+MgCl₂, MgO+MgSO₄를 각각 폐수에 주입하 고 최종 pH가 8.5가 되도록 NaOH를 주입하여 실험하였다. Mg 공급원의 종 류를 달리한 경우 반응시간에 대한 T-P 제거율과 NH₃-N의 제거율을 Fig. 13와 Fig. 14에 각각 나타내었다.





Fig. 13를 보면, 1시간 반응시 폐수 중의 T-P 제거율은 MgCl₂ MgSO₄, MgO+MgCl₂, MgO+MgSO₄를 사용한 경우 85 % 이상으로 유사하게 나타났으며, MgO를 사용한 경우 60 %로 상대적으로 낮게 나타났다. 이러한 결과는 MgO의 낮은 용해도 때문으로 판단되는데, 모사폐수 내에 MgO를 Mg/P 몰비가 1.05가 되도록 주입하더라도 자체 용해도가 낮기 때문에 주입된 전량이 용해되지 않고 일부가 슬러리(slurry)상태로 잔존하기 때문이며, 그 결과 반응에 필요한 Mg 성분이 타 공급원을 사용하였을 때와 비교해 상대적으로 부족하여 struvite량이 적어진 것으로 여겨진다.



Fig. 14. Effect of the Mg source on the NH₃-N utilization.

한편 Mg 공급원 종류를 달리한 경우, 반응시간에 대한 NH₃-N 제거율 변 화를 나타낸 Fig. 14에서 보는 바와 같이 폐수 중의 NH₃-N의 제거율은 18 ~ 20 % 사이로 다양한 Mg 공급원에 대해 유사한 경향을 나타냈다.

NH₃-N 제거율은 T-P 제거율과 비교하면 현저하게 낮은 값인데, 이러한 이유는 본 실험에서 사용한 폐수 내 N의 몰수가 P와 Mg의 몰수에 비하여 약 10배 이상 높기 때문이다. 그러나 폐수 내 함유된 N 성분의 제거량을 보면 제거된 P성분의 양에 비하여 2.5배 이상 많은 것으로 나타났으며, 이 는 폐수 중의 N성분이 struvite 결정화에 의해 제거됨과 동시에 jet loop reactor의 이유체노즐에서 순환되는 폐수와 함께 주입되는 공기의 탈기작용 에 의하여 추가로 제거되었기 때문으로 판단된다. 일반적으로 pH가 8.5일 때 폐수 중의 NH₃-N은 약 80 %의 NH₄⁺와 약 20%의 NH₃으로 존재한다(Lin and Wu, 1996)고 알려져 있다. 그러므로 본 연구의 경우 aeration에 의하여 NH₃로 존재하는 NH₃-N가 추가로 제거되었을 것으로 판단되며, 이는 Gustin and Marinsek-Logar(Gustin and Marinesek, 2011)가 혐기성 소화조 상등액를 탈기시켜 NH₃-N를 제거한 연구결과와 유사하다. Jet loop reactor는 기존의 struvite 결정화 반응기와는 달리 aeration을 위 한 외부반응조 없이 동일한 반응기에서 aeration과 결정화 반응이 이루어지 는 것이 특징이다. 본 연구에서는 jet loop reactor에서 aeration이 결정화 반응에 미치는 영향을 파악하고자 하였으며, 이를 위해 폐수의 pH를 aeration과 NaOH 주입을 병행하여 8.5로 조절하고 Mg 공급원으로 MgCl₂와 MgSO₄를 Mg/P 몰비가 1.05가 되도록 각각 주입한 다음 aeration을 하는 경 우와 하지 않는 경우로 구분하여 실험을 수행하였다. 결정화 반응 과정 중 aeration의 유무에 따른 T-P, NH₃-N의 제거율을 반응시간 경과에 따라 측 정하여, 그 결과를 Fig. 15과 Fig. 16에 나타내었다.



Fig. 15. Effect of the aeration on the T-P utilization.

Fig. 15을 보면, Mg 공급원으로서 MgCl₂를 주입한 후 aeration을 실시한 경우, 반응시간이 10분, 30분, 60분이 되었을 시 폐수 중의 T-P 제거율은 74%, 85%, 89%로 나타났으며, aeration을 실시하지 않는 경우 T-P 제거율은 70%, 82%, 87%로 나타났다. 또한 Mg 공급원으로서 MgSO₄를 주입한 후 반 응시간이 10분, 30분, 60분이 되었을 시 폐수중의 T-P 제거율은 aeration을 실시한 경우 65%, 79%, 86%였으며, aeration을 실시하지 않은 경우 56%, 76%, 82%로 나타났다.

이와 같이 Mg 공급원으로 MgCl₂와 MgSO₄를 이용한 두 경우 모두 aeration 을 실시한 경우에서 약간 높은 T-P 제거율을 보였는데, 이는 jet

loop reactor에서 aeration을 할 경우 난류강도가 강하게 형성되고 이로 인 해 핵 성장속도가 증진되어 보다 많은 양의 struvite가 생성되었기 때문으로 판단된다.



한편 aeration 여부에 따른 NH₃-N의 제거율을 나타낸 Fig. 16을 보면, Mg 공급원에 관계없이 모두 aeration을 실시한 경우에 NH₃-N 제거율이 높게 나타났다. 이러한 제거율의 차이는 공기 주입에 따라 반응기 내부에 더욱 강해지는 난류 강도에 의하여 struvite 결정화 속도가 촉진되었을 뿐만 아니 라 NH₃-N의 탈기 속도가 증진되었기 때문으로 판단된다. 또한 NH₃-N 제거 에 대한 aeration의 영향은 반응시간 10분 경과시에서부터 뚜렷하게 나타나, struvite 생성에 의한 N 성분 제거시에는 Mg 공급원 종류에 따른 영향보다 aeration의 영향이 더욱 큰 것으로 판단되었다. 앞서 언급한 바와 같이 struvite 결정화반응을 위해서는 pH 조절을 위한 NaOH와 Mg 공급용으로 MgCl₂, MgSO₄, MgO 등의 약품이 필요하며, 이 약 품비가 운영비의 대부분을 차지하고 있는 실정이다. 그러므로 본 연구에서 는 jet loop reactor를 이용하여 struvite 결정화 반응을 통한 폐수 중 P 성 분을 제거하는 경우 조업조건에 따른 약품비를 비교하고자 하였다.

조업조건은 크게 pH를 상승시키는 방법과 Mg 공급원의 종류를 변화시키 는 것으로 구분하였으며, pH 상승법은 초기 pH 7.2에서 8.5까지 NaOH를 주 입하여 상승시키는 방법과 초기 pH 7.2인 폐수를 aeration하여 pH를 8.0으 로 상승시킨 후 pH 8.5까지 NaOH를 주입하여 상승시키는 방법이 있다. 또 한 Mg 공급원으로는 MgSO4, MgCl₂, MgO를 각각 단독으로 사용하거나, 두 종류의 약품을 혼합하여 MgO+MgCl₂, MgO+MgSO4로 사용하는 것으로 종류를 달 리하였다. 이 때 Mg 주입량은 Mg/P 몰비가 1.05가 되도록 주입하였으며, 혼 합된 Mg 공급원의 경우 MgO는 포화 용해도를 고려하여 0.086 g/L를 주입 하고 부족한 부분을 MgCl₂나 MgSO4로 보충하도록 하였다.

현재 공업용으로 판매되고 있는 약품의 단가와 순도를 고려하여 1 mole 에 해당하는 금액으로 환산하면, MgCl₂가 365원, MgSO₄는 110원, MgO는 78 원, NaOH는 34원이다. 본 연구에서는 이들 약품가격을 이용하여 각 조업조 건에 따른 약품 소요량과 비용을 계산하였으며, 이를 Table 3에 나타내었 다.

Run	Mg Source	Method of pH increment			Amount of chemicals added [kg/m ³]				Cost of '	T-P removal
No.		NaOH only	Aeration only	n Aeration + NaOH	MgO	$MgCl_2$	MgSO ₄	NaOH	[₩/m ³]	[%]
1	MgCl ₂	0	5	TIO	NA	0.260	-	0.228	1331	88
2	MgSO ₄	0	3/	-	-	-	0.329	0.228	529	86
3	MgSO ₄	6	0	-	-		0.329	1	307	77
4	MgCl ₂	Y	-	0	-	0.260	- 1	0.114	1220	89
5	MgSO ₄	2	-	0	-]-	0.329	0.114	418	87
6	MgO	Y	4	0	0.110	-/	5-)	0.084	300	60
7	MgO + MgCl ₂	-	1	Sol	0.086	0.057	<u> </u>	0.084	495	85
8	MgO + MgSO ₄	-	_	0	0.086	_	0.065	0.084	247	86

Table 3. Amount of chemicals added and the cost of chemicals with respect to operating parameters

Table 3에서 보면, Run 1, 2는 폐수의 pH를 7.2에서 8.5까지 NaOH 약품 만을 주입하여 상승시켰으며, Run 3의 경우 aeration만을 통해 폐수의 pH를 상승시켜 최종 pH는 8.0 이었다. Run 4 - 8은 aeration을 통하여 폐수의 pH 를 7.2에서 8.0까지 상승시킨 후 NaOH 약품을 주입하여 pH 8.5로 조절하였 다.

자료에서 보는 바와 같이, aeration을 한 후 약품을 주입하는 경우 요구되는 NaOH 양은 약품만을 주입한 경우에 비하여 2배가량 적게 드는 것으로 확인되었으며, 이는 앞서 언급한 바와 같이 aeration 만으로도 폐수 중의 CO₂ 탈기에 의해 폐수의 pH가 8.0까지 상승이 가능하여 NaOH의 소비량이 감소되었기 때문이다. 또한 Run 6 - 8에서 MgO가 포함된 Mg 공급원을 이용할 경우 NaOH의 사용량은 더욱 감소되었는데, 이러한 결과는 MgO가 물에 용해되어 생성되는 OH 에 의하여 폐수의 pH가 일부 상승(Corre et al., 2007)하여 NaOH 주입 필요량이 <u>저</u>감되었기 때문으로 판단된다.

한편 조업조건에 따른 T-P 제거율은 Run 3, 6을 제외하면 모두 85 %이 상으로 높게 나타났다. Run 3의 경우 초기 pH 7.2 인 폐수를 aeration하여 pH 8.0으로 상승시키고 NaOH의 추가 주입 없이 MgSO4를 주입한 경우로써, 반응시간이 1시간 경과시 T-P의 제거율은 77%로 나타났다. Run 3에서 T-P 제거율이 다른 경우에 비해 다소 낮은 이유는 pH가 8.0로 상대적으로 낮아 struvite의 용해도가 증가되었기 때문이며, 이를 통해 struvite 결정화는 pH 를 8.0로 조절한 경우보다는 8.5이상으로 조절한 경우에 더욱 효과적인 것 을 확인할 수 있다. 그리고 run 6의 경우는 앞서 언급한 대로 MgO의 용해 도에 기인한 것으로 폐수 내 충분한 양의 Mg가 용해되지 않아서 T-P의 제 거율이 상대적으로 낮은 것으로 판단된다.

Table 3에 나타낸 각 조업조건에 따른 약품비용을 비교해 보면, aeration 을 통해 일정수준까지 pH를 상승시킨 다음 MgO가 포함된 Mg 공급원을 주 입하여 pH를 더욱 상승시킨 후 마지막 단계에서 NaOH를 주입하여 최종 반 응 pH를 8.5로 조절하는 것이 약품비가 가장 적게 소요되는 것으로 확인되 었다. 또한 주입한 Mg 공급원과 NaOH의 약품비는 MgCl₂ > MgO+MgCl₂ > MgSO₄ > MgO+MgSO₄ 순으로 많이 드는 것으로 나타났다. 따라서 aeration 과 NaOH 주입을 통해 pH를 조절하고 Mg 공급원으로 MgO와 MgSO₄를 혼 합하여 주입하는 것이 가장 경제적인 struvite 결정화의 조업조건인 것으로 판단된다. 4.4. 결론

본 연구에서는 jet loop reactor의 struvite 결정화기로의 적용가능성을 검토 하고자 lab-scale의 jet loop reactor를 이용하여 하·폐수 내 N 및 P 성분의 동시제거를 위한 struvite 결정화 연구를 수행하였으며, pH 상승방법, Mg/P 몰 비, aeration 유무, Mg 공급원 종류 등의 조업조건을 변화시키면서 T-P, NH₃-N의 제거율 및 약품비를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Lab-scale jet loop reactor에서 초기 pH 7.2인 대상 폐수를 aeration하면 폐수의 pH는 약 8.0까지 상승된 뒤 유지되는 것으로 나타났다.
- 2) Mg/P 몰비를 1.05-1.6로 변화시킨 경우 최대 T-P 제거율은 대략 85 ~ 88%정도로 유사하게 나타났다. 따라서 경제성을 고려하여 Mg/P의 몰비 를 1.05로만 유지하여도 충분한 제거율을 얻을 수 있을 것으로 판단된 다.
- 3) 폐수의 pH가 8.5인 조건에서 Mg 공급원으로서 MgCl₂, MgSO₄, MgO, MgO+MgCl₂, MgO+MgSO₄를 각각 주입한 후 T-P, NH₃-N의 제거율을 측 정하였으며 MgO를 단독으로 주입하는 경우를 제외한 모든 경우에서 최대 T-P 제거율은 85 % 이상, NH₃-N의 제거율은 17%이상으로 나타났 다.
- 4) Jet loop reactor에서 Mg 공급원을 주입한 후 aeration을 실시한 경우가 실시하지 않은 경우에 비하여 높은 T-P, NH₃-N의 제거율을 나타냈다.

9 1

5) 폐수의 pH 상승을 위해 aeration과 약품주입을 병행함으로써 NaOH 소 비량을 절감할 수 있었으며, MgO가 포함된 Mg 공급원을 사용할 경우 pH 상승효과가 더해져 NaOH 소비량을 더욱 절감할 수 있었다.

이들 결과로부터 하·폐수 내 P 성분 제어를 위한 struvite 결정화 기기로 1 개의 반응기에서 결정화와 aeration을 동시에 수행할 수 있는 jet loop reactor 를 이용하는 것이 적절한 것으로 사료된다. 또한 T-P와 NH₃-N의 제거효율 및 약품비을 고려할 때 jet loop reactor에서 aeration을 실시하여 폐수의 pH를 최대한으로 상승 시킨 후 MgO와 MgSO4를 혼합된 Mg 공급원을 주입한 다음 NaOH로 pH를 8.5이상으로 조절하여 struvite 결정화반응을 진행시키는 것이 가장 효과적인 방법인 것으로 판단된다.



5. 참 고 문 헌

- Astarita, Giovanni, 1967, "Mass transfer with Chemical Reactions", Elsevier, Amsterdam and London.
- Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A., Cecch., F., 1997, Phosphate Removal in Anaerobic Liqiors by Struvite Crystallization without Addition of Chemicals : Priliminary Results, Water Res. Vol. 31, No. 11, pp. 2925–2929.
- Blenke, H., 1979, "Loop reactor", In : Advances in Biochemical Eng., Springer-Verlag, Berlin, Vol. 13, pp, 121-214
- Bohner, K., Blenke, H., 1972, "Gasehalt und flussigkeitumwalzung in Schlaufenreaktor", Verfahrenstechnik, Vol. 6.
- Borgerding, J., 1972, "Phosphate deposits in digestion systems. J. Wat. Pollut. Control Fed. Vol. 44, pp. 813-819.
- Bridger, G. L., Salutsky, M. L., Starostka, R. W., 1962, "Metal ammonium phosphates as fertilizers", Journal of Agricultural and Food Chemistry, Vol. 10, pp. 181–188.
- Burns, J. R., Finlayson, B., 1982, "Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures", J. of Urology, Vol. 128, pp. 426-428.
- Chirmuley, D. G. K., 1995, "Determination of stuvite formation potential at wastewater treatment plants. IE(I) Journal-EN.
- Chriastel, L., Fadavi, A, 2006, "New concept of jet loop bioreactor", Nova Biotechnologica, Vol. 5, pp. 89 100.
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., Eaton, A. D., Frason, M. A., 2005, Standard methods for the examination of water and waste water. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, pp 4–153–4–154.

- Corre, K. S. L., Valsami-Jones, Hobbs, E. P., Parsons, S. A., 2007, Impact of Reactor Operationon Success of Struvite Precipitation from Synthetic Liquors, Environ. Technol., Vol. 28, No. 11, pp. 1245–1256.
- Darmana, D., Henket, R. L. B., Deen, N. G., Kuipers, J. A. M., 2007, "Detailed modelling of hydrodynamics, mass transfer and chemical reactions in a bubble colunm using a discrete bubble model : Chemisorption of CO2 into NaOH solution, numerical and experimental study", Chem. Eng. Sci., Vol. 62, pp. 2556–2575.
- Degermenci, N., Ata, O. N., Yildiz, E., 2012, Ammonia Removal by Air Stripping in a Semi-batch Jet Loop Reactor, J. Industrial & engineering chemistry, Vol. 18, No. 1, pp. 399–404.
- Diwania, G. El., Rafiea, Sh. El., Ibiaria, N. N. El., Ailab, H. I. El. : Recovery of Ammonia Nitrogen from Industrial Wastewater Treatment as Struvite Slow Releasing Fertilizer, Desalination, Vol. 214, pp. 200–214 (2007)
- Doyle, J. D., Parsons, S.A. : Struvite Formation, Control and Recovery, Water Res., Vol. 36, pp. 3928-3940 (2002)
- Fattah, K. P., Sabrina, N., Mavinic, D. S., Koch, F. A., 2008, Reducing Operating Costs for Struvite Formation with a Carbon Dioxide Stripper, Water Sci. Technol., Vol. 58, No. 4, pp. 957–962.
- Fleischer, C., Becker, S., Eigenberger, G., 1996, "Detailed modeling of the chemisorption of CO2 into NaOH in a bubble column", Chem. Eng. Sci., Vol. 51, No.10, pp. 1715–1724.
- Gaddis, E. S., 1990, "Mass transfer in gas-liquid contactors", Chem. Eng. and Processing, Vol. 38, pp. 4- 6.
- Gunay, A., Karadag, D., Tosun, I., Ozturk, M. : Use of Magnesit as a Magnesium Source for Ammonium Removal from Leachate, J. Hazardous materials, Vol. 156, pp. 619–623 (2008)
- Gustin, S. and Marinesek-Logar, R., 2011, Effect of pH, temperature and air

flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent, Process safety and Environmental protection, Vol. 89, No. 1, pp. 61–66.

- Kang, S. H., Song, K. S., Kim, J. M., 1990, "개선된 jet loop reactor의 영향인자 해석 및 최적 운전조건 결정", J. Korean solid wastes engineering society, Vol. 16, pp. 554-560.
- Kim, J. O., Jung, J. T., Kim, H. K., 2006, Removal of Nitrogen and Phosphorus in Anaerobic Fermentation Supernatant by Struvite Crystallization, The Korean Geo-Environmental Society, Vol. 7, No. 6, pp. 5–12.
- Kim, J. R., 2006, "Struvite 결정화를 이용한 화학적 수처리 mechanism에 관한 연구", 석사학위논문, 서울시립대학교, 한국.
- Li, Y. T., Li, A. P., Wang, S., Yu, T., Huang, Z., 2010, "FGD spray tower gas swirl experimental study. Experimental studies on removal of carbon dioxide by aqueous ammonia fine spray". Sci. China, Vol. 53, pp.117-122.
- Lin, S. H. and Wu, C. L., 1996, Ammonia Removal from Aqueous Solution by Ion Exchange, Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 35, pp. 553–558.
- Luo, P. C., Jiao, Z., Wang, Z. X., Zhang, Z. B., 2004, "Alkaline solution purify CO2 in the air in packed tower". Chem.1 Ind. Times. Vol. 18, pp. 35-40.
- Maurizio, P., Ana, E., Federico, F., 2002, "Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor", Process biochemistry, Vol. 37, pp. 821-829.
- Meseguer-Lloret, S., Molins-Legua, C., Molins-Legua, CampinsFalco, P., 2002, Ammonium Determination in Water Samples by Using Opa-Nac Reagent: A Comparative Study with Nessler and Ammonium Selective Electrode Methods, Intern. J. Environ. Anal. Chem., Vol. 82, No. 7, pp. 475–489.
- Munch, V. E. and Barr, K. : Controlled Struvite Crystallization for Removing Phosphorus from Anaerobic Digester Sidestreams, Water Res., Vol. 35, No. 1, pp. 151–159 (2001)

- Neethling, J. B. and Benisch, M., 2004, Struvite Control through Precoss and Facility Design as well as Operation Strategy, Water Sci. Tehnol. Vol. 49, No. 2, pp. 191–199.
- Nelson, N. O., Mikkelsen, R. L., Hesterberg, D. L. : Struvite Precipitation in Anaerobic Swine Lagoon Liquid : Effect of pH and Mg : P Ratio and Determination of Rate Constant, Biore. Technol., Vol. 89, pp. 229–236 (2003)
- Ohlinger, K. N., Young, T. M., Schroeder, E. D., 1998, "Predicting struvite formation in digestion", Wat. Res., Vol. 14, pp. 1695–1703.
- Park, S. W., Sohn, I. J., Park, D. W., Oh, K. J., 2003, "Adsorption of Carbon dioxide into Non-Newtonian Liquid. I. Effect of Viscoelasticity" Sep. sci. and technol., vol.38, No.6, pp 1361–13684.
- Peng, Y., Zhoa, B., Li, L., 2012, "Advance in post-combustion CO2 capture with alkaline solution: a brief review" Energy Precedia, Vol. 14, pp. 1515-1522.
- Pirman, A. R., Deacon, S. L., Alexander, W. V., 1991, The Thichening and Treatment of Sewage Sludges to Minimize Phosphorus Pelease, Water Res., Vol. 25, No. 10, pp. 1285–1294.
- Prasad, K. Y., Ramanujam, T. K., 1995, "Overall volumetric mass transfer coefficient in a modified reversed flow jet loop bioreactor with low density particles" *Bioprecoss Engineering*, Vol. 12, pp. 209–214.
- P. V. Danckwerts, 1970, "Gas-liquid Reactions", McGraw-hill, New York.
- Shah, Y. T., Kelkar, B.G., Godbole, S. P., Decjwer, W. D., 1982, "Design parameters estimations for bubble column reactor", AlChE J., Vol. 28, pp/. 353–379.
- Sigel, H., Merchuk, J.C. and Schugerl, K., 1986, "Airlift reactor analysis : interrelationships between riser, downcomer and gas-liquid separator behavior, including gas recirculation effects". AIChE J., Vol. 21, NO. 10,

pp. 1585-1596.

- Son, M. K., Sung, H. J., Lee, J. K., 2013, "Semi-batch Jet Loop Reactor에서 연소배 가스 중 CO₂를 이용한 알칼리 폐수 중화", J. The korean society of combustion, Vol. 18, pp. 17-22.
- Son, S. M., 2009, "jet Loop 반응기를 이용한 고로폐수처리에 관한 연구", 박 사학위논문, 서울시립대학교, 한국.
- Takemura, F., Matsumoto, Y., 2000, "Dissolution rate of spherical carbon dioxide bubbles in strong alkaline solutions" Chem. Eng. Sci., Vol. 55, pp. 3907–3917.
- Taylor, A. W., Frazier A. W, Gurney. E. L., 1963, "Solubility products of magnesium ammonium and magnesium potassium phosphates, Transactions of the Faraday Society, Vol. 59, pp. 1580–1584.
- Vogelpohl, A., 1988, "Das HCR-Verfahren, ein hochleistungsverfahren zur aeroben abwasserreinigung", Bioengineering, Vol. 3, pp. 141-143.
- Wachmann, U., Rabiebiger, N. and Vogelpohl, A., 1984, "The compact reactor-a newly debeloped loop reactor with a high mass trasfer", Ger. Chem. Eng., Vol. 7, pp.39-44.
- Weiland, P., 1984, "Influence of draft tube on operation behavior of airlift loop reactor", Ger. Chem. Eng., Vol. 7, pp. 374-385.
- Wu, Q. and Bishop, P. L. : Enhancing Struvite Crystallization from Anaerobic Supernatant, J. Environ. Eng. Sci, Vol. 3, pp. 21–29 (2004)



감사의 글

저의 대학원 생활을 마무리하는 학위논문을 완성하기까지 저에게 많은 관심과 걱정, 아낌없는 조언을 해주신 고마운 분들에게 감사의 마음을 전하고자 합니다.

가장 먼저 무한한 관심과 사랑으로 저의 부족함을 채워주신 존경하는 이제근 교수님께 머리 숙여 깊은 감사를 드립니다. 석사과정을 돌이켜보니, 교수님께서 저로 인해 받으신 스트레스와 실망하셨을 순간들이 생각나서 죄송스럽습니다. 하 지만 교수님의 따끔한 가르침들을 각골난망하여 점점 성장하는 모습으로 보답하 겠습니다.

실험실에 자주 찾아주시고, 저에게 많은 조언과 칭찬을 해주셨던 김경희선배님, 김미란선배님, 이경란선배님, 그리고 한달에 한번은 꼭 술을 사주겠노라 하시며 힘을 주시던 손태일선배님, 가끔찾아뵈어도 좋은 말씀 많이 주셨던 서용수 선배 님, 여전한 실험실에 대한 애정을 보여주셨던 정순길 선배님, 성호진 선배님, 등 이하 존재만으로도 든든한 많은 선배님들께 감사를 드립니다.

친동생마냥 귀여워해주신 다지선배, 나근선배, 상준선배, 민기선배 감사합니 다. 그리고 저의 부족한 지휘에 맞춰 실험 뿐만 아니라 모든 문제를 함께 고민 하고 해결해준 재호, 동현, 보금, 영희, (사랑스러운 귀요미)대엽, 혜란, 형석, 수민, 무성, 신윤, 태정이에게 감사를 전합니다. 2년 중 울고 웃었던 모든 일을 함께 나눈만큼 내가 너흴 생각하는 마음은 이루말할수 없을 만큼 깊다는 말을 전하고 싶습니다.

27년의 짧은 인생 중 12년이 넘게 5분 거리에 살며, 좋고 나쁜 모든 것을 공 유하며 저의 냉철한 머리와 숨쉬는 콧구멍이 되어준 나의 상미와 혜원이에게 고 마움을 전달합니다. 백지장 같던 저의 20대 초반 이후로 지금까지 같은 시간을 공유하며, 같은 고민을 나누었던, 28이 된 지금까지도 언제 또 모여놀까를 고민 하고 있는 아연, 은정, 효정, 그리고 순환, 지민, 다지림, 종대림, 이모(이현 욱), 그대들은 생각만해도 웃기군요 하하

비록 같은 방은 아니라도 4호관 2층에서 함께 생활하였던, 진지함의 끝판왕 상엽선배, 감성대마왕 준형선배, 알고보니 너무좋은 정훈선배, 속이 너무 깊어 본인만 힘든 우리 윤경이, 은근 기대게 되는 조교 주연이, 까부는 저를 힘껏 쓰 다듬어주신 정선언니, 수현언니, 좀더 많은 이야기를 나눴으면 좋았을 명흠선 배, 감사합니다. 앞으로 정진해야할 창익, 창진, 대엽, 현준, 성수, 창규, 근 영, 다해, 상명, 길현, 혜영, 자현, 상민이 힘내!.

그리고 항상 멋진 모습만 보여주는 나의 재호야. 넌 정말 나에게 좋은 영향을 많이 주는거 넌아니?! ㅎㅎ넌정말 웃긴것같아 ㅎㅎ꺄르르

마지막으로 제가 힘들 때 눈물을 닦고 괴롭지만 한발 더 앞으로 나아가게 하는 힘인 사랑하는 엄마 아빠 그리고 훈이에게 무한한 감사와 사랑을 고백합니다. 저를 위해 하시는 희생은 말로하지 않지만 잘알고 있습니다. 무뚝뚝한 딸에게서 상처받은 적도 많으시겠지만, 진정한 어른이 되어 보답하겠습니다. 엄마아빠의 영원한 자랑이 되겠습니다. 알

저는 인복이 많은 사람이라는 것을 다시한번 느낍니다. 이 글을 위해 저의 과 거를 돌아보는 지금도 감사해야할 분들이 너무나 많아 감격스럽습니다. 많은 분 들이 주셨던 사랑, 관심, 가르침, 꾸중, 조언을 바탕으로 더욱 가치있는 사람이 되도록 노력하겠습니다.