



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

Jet Loop Reactor에서 연소배가스중 CO₂를 이용한 알칼리염색폐수 중화



釜慶大學校大學院

環境工學科

孫敏基

工學碩士 學位論文

Jet Loop Reactor에서 연소배가스중 CO₂를 이용한 알칼리염색폐수 중화

指導教授 李 濟 根

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함

2013年 2月

釜慶大學校大學院

環境工學科

孫 敏 基

孫敏基의 工學碩士 學位論文을 認准함

2012年 2月



主 審 工學博士 呂 碩 垓



委 員 工學博士 李 太 允



委 員 工學博士 李 濟 根



제 목 차 례

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	3
2.1. 염색공정 및 염색폐수의 특성	3
2.1.1. 호발공정 (desizing)	3
2.1.2. 정련 및 표백공정 (scouring and bleaching)	4
2.1.3. Polyester 감량가공공정	4
2.1.4. 광택공정 (mercerizing)	4
2.1.5. 염색공정 (dyeing)	5
2.1.6. 날염공정 (printing)	5
2.1.7. 가공공정 (finishing)	5
2.2. 염색폐수의 일반적 처리방법	6
2.2.1. 활성탄 흡착	6
2.2.2. 생물학적 처리	7
2.2.3. 화학적 응집	7
2.2.4. 펜톤산화	8
2.2.5. 고급산화공정(AOPs: Advanced oxidation processes)	8
2.3. CO ₂ 를 이용한 염색폐수 중화처리 메커니즘	10
3. 실험장치 및 방법	11
3.1. 실험장치	11
3.2. 액체 및 가스 분석방법	14

3.2.1. 액체 분석방법	14
3.2.2. 가스 분석방법	14
3.3. 실험방법	15
3.3.1. 모사염색폐수의 조제 및 중화특성 분석	15
3.3.2. 반회분식 실험	16
3.3.3. 연속식 실험	16
가. 모사가스와 모사폐수의 유입유량에 따른 pH 및 CO ₂ 이용율	16
나. 기액비가 1일 때 모사가스 유입유량 변화에 따른 pH 및 CO ₂ 이용 율	18
다. 모사폐수의 pH변화에 따른 CO ₂ 가스의 이용율	18
4. 결과 및 고찰	19
4.1. 반회분식 운전	19
4.1.1. 모사염색폐수의 중화특성	19
4.1.2. 조업변수에 따른 모사폐수의 중화특성	21
가. 액체 순환유량의 영향	21
나. 유입가스 유량의 영향	24
다. 온도의 영향	27
4.2. 연속식 운전	29
4.2.1. 모사가스와 모사폐수의 유입유량에 따른 pH 및 CO ₂ 이용율의 영향	29
4.2.2. 기액비가 1일 때 모사가스 유입유량 변화에 따른 pH 및 CO ₂ 이용 율	35
4.2.3. 모사폐수의 pH변화에 따른 CO ₂ 가스의 이용율의 영향	37

5. 결 론	39
6. 참 고 문 헌	41



표 차 례

Table 3.1 Operating conditions of CO ₂ analyzer	14
Table 3.2 Characteristics of the dyeing wastewater from B city's dye industrial complex.	15



그림 차례

Fig. 3.1 Schematic diagram of experimental apparatus used in the study.	13
Fig. 4.1 Comparison of neutralization curves between dyeing wastewater and synthetic wastewater by sparging CO ₂ -laden gas at initial liquid pH 10.1, gas flowrate 0.5L/min, CO ₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C.	20
Fig. 4.2 pH change with respect to liquid circulation flowrate in semi-batch Jet loop Reactor at initial pH 10.1, gas flowrate 1L/min, CO ₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C.	22
Fig. 4.3 Time required for approaching pH=7 ($t_{pH=7}$) with respect to liquid circulation flowrate in semi-batch Jet loop Reactor at initial liquid pH 10.1, gas flowrate 1L/min, CO ₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C.	23
Fig. 4.4 pH change of the wastewater with respect to CO ₂ gas flowrate in semi-batch Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, CO ₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C.	25
Fig. 4.5 Amount of CO ₂ injection to neutralize the wastewater from pH=10.1 to pH=7.0 with respect to gas flowrate(Q_G) in semi-batch Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, CO ₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C.	26
Fig. 4.6 pH change with respect to initial temperature of synthetic wastewater in semi-batch Jet loop Reactor at initial pH 10.1, circulation flowrate 20L/min, CO ₂ concentration 15%	28
Fig. 4.7 pH change of the wastewater with respect to CO ₂ gas flowrate in	

continuous Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, CO ₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C	31
Fig. 4.8 pH change with respect to ratio of gas and liquid flowrate in continuous Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, CO ₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C.	32
Fig. 4.9 CO ₂ utilization change with respect to CO ₂ gas flowrate in continuous Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, CO ₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C	33
Fig. 4.10 CO ₂ utilization change with respect to ratio of gas and liquid flowrate in continuous Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, CO ₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C	34
Fig. 4.11 pH change with respect to inlet gas flowrate in continuous Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, CO ₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C	35
Fig. 4.12 CO ₂ utilization change with respect to inlet gas flowrate in continuous Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, CO ₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C	36
Fig. 4.13 CO ₂ utilization change with respect to pH in continuous Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, gas flowrate 1L/min, CO ₂ concentration 15%	38

Neutralization of Alkaline Wastewater with CO₂ in a Jet Loop Reactor

Min Ki Son

Department of Environmental Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

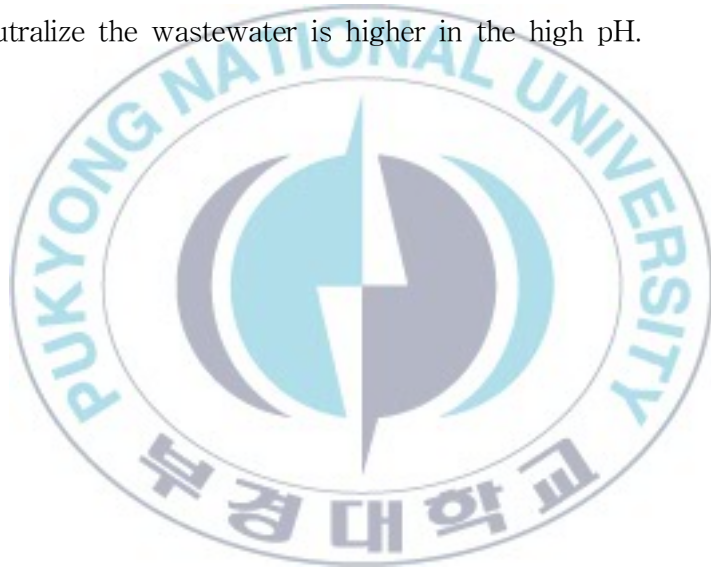
Absorption experiments of CO₂ in a synthetic alkaline dye wastewater are carried out to investigate the effect of operating parameters on neutralization characteristics in a bench-scale jet loop reactor. Operating parameters investigated in the study are the gas flow rate, recirculating liquid flow rate and liquid temperature.

The experimental results at semi-batch operation show that the pH of the wastewater rapidly decreases with the gas flow rate in the reactor. However, the amount of CO₂ used may be the same to neutralize the same amount of the wastewater from the initial wastewater pH of 10.1 to pH 7.0.

At constant gas flow rate, the time required to fall from the initial wastewater pH of 10.1 to pH 7.0 decreases with the liquid recirculating flow rate, reaches a minimum value in the range of $Q_L=16\text{L/min}$ and $Q_L=24\text{L/min}$, and then increases with further increase in Q_L . In the case of

Neutralize speed according to temperature, reducing time decreases to reaches pH7 with increasing temperature.

The experimental results at continuous operation show that gas-liquid ratio increases, the pH of the treated water has low emissions, but utilization of CO₂ tended to decrease. At gas-liquid ratio is 1, wastewater is discharged into the pH 7.11. At this time, showed a high CO₂ utilization of 88%. And, when the gas-liquid ratio 1 schedule with increasing the gas flow rate, Lower the pH of the wastewater, but utilization of CO₂ is decreased Significantly. Throughout the experiment the utilization capacity of CO₂ neutralize the wastewater is higher in the high pH.



1. 서 론

염색공정에서는 다량의 NaOH가 사용되는데, 이때 발생하는 알칼리 폐수를 처리하기 위해 기존의 중화공정에서는 중화제로 황산을 사용하고 있다. 그러나 황산을 이용하여 NaOH를 중화하는 방법은 장치를 부식시켜 설비의 내구 연한을 단축시키고, 강산이라서 취급상의 문제점이 있다. 또한 pH7부근에서는 소량의 황산이 투입되더라도 pH가 급격히 떨어져 NaOH를 재주입 해야 하는 문제점이 발생된다고 보고된 바 있다(고, 2010).

이에 대한 대처방안으로 염색공단에서 다량의 CO₂가 배출되는 것을 고려하여 황산 대신에 CO₂를 알칼리 폐수의 중화제로 활용하기 위한 연구가 진행되었다(Lin and Chen, 2007). CO₂를 사용하여 중화할 경우 안정화 과정인 완충 영역이 존재하여 다소 과잉 투입되더라도 pH를 6-7사이로 중화하는 것이 용이하며, 황산과는 달리 무부식성, 무독성이기 때문에 폐수 처리공정에서 재질이나 취급상의 문제를 일으키지 않는 장점이 있다. 또한, 알칼리폐수 중화처리에 연소배가스 중의 CO₂를 이용하게 되면 CO₂의 배출량도 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 중화제인 황산을 CO₂로 대체할 수 있어 매우 경제적인 수처리 방법이 될 수 있다(고, 2010).

현재까지 CO₂를 이용한 알칼리폐수 중화에 관한 연구에는 Bubble Column(Fleischer et al. 1996), Agitated Vessel(박 등, 2007), Packed Tower(Lin and Chen, 2007)등이 gas-liquid contactor로 사용되었다. Bubble Column은 장치가 간단하고 내식성 재료에 의한 제작도 용이하나, 타 장치에 비해 물질전달효율이 낮은 단점이 있으며, Agitated Vessel은 임펠러의 교반으로 인해 액의 난류강도가 증가되고, 기포의 단위부피당 접촉면적을 향상시킴으로써 기-액간 접촉면적이 증가하여 물질전달율이 향상되는 특징이 있으나, 임펠러의 작동을 위한 추가적인 동력장치가 요구된다. 그리고 Packed Tower는 장치 내에 충전물을 채우고, 여기에 액을 분사함으로써 높은 기-액 접촉면적을 가지는 장점이 있지만, 압력강하가 높은 단점이 있다(Gaddis, 1990).

위와 같은 문제점들을 보완해 주기 위해 최근 들어 Jet Loop Reactor를 이용한 연구가 진행되었다. Jet Loop Reactor는 draft tube 내부에 설치된 이유체 노즐에서 가스와 액이 분사될 때 액체제트에 의해 버블의 크기가 미세하게 생성되어 기-액간 접촉면적을 증가시키고 이로 인해 물질전달율을 향상시킬 수 있다. 그리고 draft tube를 통과한 기체와 액체의 흐름이 annular space를 통해 상향류로 올라간 후, 기-액 흐름의 일부가 draft tube 내부로 재순환되어 버블의 체류시간이 증가하며, 사역이 없는 장점이 있다고 Chriastel and Fadavi(2006)에 의해 보고된 바 있다. 이런 장점이 있는 Jet Loop Reactor를 이용하여 Maurizio et al.(2002)은 양조장폐수의 호기성 처리, 강(2001)은 돈사폐수중의 유기물 및 부유물질 등을 처리하기 위한 연구에 이용하였다. 또한, 박 등(2002)은 Jet Loop Reactor에 활성탄 담체를 적용하여 생물학적 공정을 이용한 종합염색폐수 처리에 관한 연구, Yildiz et al.(2005)는 폐수처리시 Jet Loop Reactor의 성능평가에 관한 연구를 수행한 바 있으나 Jet Loop Reactor를 적용하여 CO₂에 의한 알칼리 폐수의 중화에 관한 연구는 아직까지 수행되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 연소배가스와 알칼리염색폐수가 동시에 발생하는 염색단지에서 연소배가스 중에 함유된 CO₂를 이용하여 알칼리염색폐수의 중화에 적용하기 위한 기초자료를 얻기 위해 Jet Loop Reactor의 반회분식 운전과 연속식 운전에서 공정변수에 따른 pH변화와 CO₂ 이용율을 측정하여 각각의 변수들이 중화에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 염색공정 및 염색폐수의 특성

염색가공 산업은 공정상 섬유에 부착되어 있는 호제와 불순물 등을 제거한 후 각종 염료와 조제를 첨가하여 가공하는 공정에서 많은 물을 사용하게 됨에 따라 폐수량이 많이 발생하는 전형적인 용수다소비 업종이다. 또한 섬유의 형태가 계절이나 유행 또는 소비자의 욕구 등에 따라 변화하고 생산공정도 그에 따라 달라지므로, 염색가공 공정에서 배출되는 폐수는 그 발생량과 특성을 표준화하기 어렵고 폐수처리에 있어서도 최적의 상태를 유지하는데 많은 문제점을 가지고 있다.

염색폐수에는 미생물에 의해 분해되지 않거나 분해속도가 느린 염료, PVA(polyvinyl alcohol)등의 호제, TPA(terephthalic acid), EG(ethylene glycol), 염료조제, 산화제, 계면활성제 등의 각종 고분자 유기화합물이 함유되어 있어 폐수처리에 어려움을 주고 있다. 특히 염색공정에서 미염착된 약 10~50%의 염료가 폐수 중에 함유되어 배출되므로, 이로 인한 색도의 제거 문제가 염색폐수의 처리에서 가장 큰 문제로 지적되고 있다(최, 1999).

염색가공 산업은 가공물의 종류 및 가공 종류에 따라 다양한 공정을 채택하고 있으며, 제조공정 중 오염물을 가장 많이 배출하는 공정은 호발공정, 정련·표백공정 및 염색공정이 대표적이다. 염색가공 공정의 공정별 폐수 발생 특성은 다음과 같다.

2.1.1. 호발공정 (desizing)

호발공정은 염색을 원활하게 하기 위하여 사용된 호제를 제거하는 공정을 말한다. 경사(warp yarn)가 직조과정 중에 가해지는 압력에 견디도록 인장강도를 높여 주는데 사용되는 호제로는 전분류(starch), CMC(carboxymethyl cellulose), PVA(polyvinyl alcohol) 등이 주로 사용되고 있다.

호발공정에서는 효소제를 사용하거나 알칼리액, 산액 또는 산화제 등으로 호제를 제거하거나 온탕에서 침지하여 제거하는데, 전분류 등은 생물학적으로 분해가 가능하지만 매우 높은 BOD(500,000~600,000mg/L)를 유발하며, PVA, CMC 등은 BOD 농도는 낮으나(10,000~30,000 mg/L) 난분해성 물질로 알려져 있다.

2.1.2. 정련 및 표백공정 (scouring and bleaching)

정련공정은 면섬유가 함유하고 있는 dust, wax, non-cellulose 등의 불순물과 중금속(Ca, Mg, Fe)을 제거하는 공정으로써, NaOH, Na₂CO₃, sodium silicate 등의 무기 정련제와 비누, 유기용제 등의 유기 정련제가 사용되고 있다. 이 공정에서 발생하는 오염물은 천연 wax, 지방질, 광물질, 유지류 등과 미반응의 잉여 세제 및 용제들로써 pH, BOD 및 COD가 높다. 표백공정은 표백분(차아염소산염), 과산화수소, 아염소산나트륨 등의 표백제를 사용하여 섬유 중의 착색물질을 제거하는 공정으로 잔류하는 표백제와 높은 pH, SS, BOD 등이 문제가 된다.

2.1.3. Polyester 감량가공공정

Polyester 섬유의 촉감을 개선하기 위한 공정으로써, 100℃ 이상의 고온에서 NaOH를 이용하여 반응시키면 polyester 섬유의 표면층이 TPA와 EG로 가수분해된다. 이 공정에서는 평균적으로 pH 13, BOD 100,000mg/L 정도의 고농도 알칼리성 유기폐수가 배출된다.

2.1.4. 광택공정 (mercerizing)

이 공정은 염색, 날염공정 전에 직물에 장력을 준 뒤 진한 NaOH 수용액에 면 또는 마를 침지시켜 알칼리 처리를 함으로써 섬유의 장력과 표면광택 및 염료의 친화력을 증대시키는 역할을 하는 공정으로 약 5%의 NaOH 용액을 배출하며 이 용액은 증발, 농축시켜 재이용할 수 있다. 이 공정은 혼방의 증가로 점차 감소되고 있는 추세이며, 이 때 배출되는 폐수는 용존물질의 농도

는 높으나 BOD 값은 낮은 것이 특징이다.

2.1.5. 염색공정 (dyeing)

염색공정은 섬유소재를 착색하는 공정으로써, 다양한 종류의 염료와 염료 보조제가 사용되며, 사용되는 물의 양도 매우 많다. 이 공정에서는 미염착 염료로 인하여 착색도가 높은 폐수가 배출된다. 또한 사용된 보조제가 염색공정에서 그 양이 줄지 않고 폐수로 배출됨에 따라 COD, BOD가 높고 SS와 pH 등이 문제가 된다.

2.1.6. 날염공정 (printing)

염료, 호제 및 약품을 배합한 다음 무색 또는 유색 포지상에 여러 가지 모양을 인쇄하는 공정으로 날염방법, 소재섬유의 종류, 소재의 형상에 따라 사용 약품이 다양하고 호제를 사용하기 때문에 일반적으로 날염 폐수는 COD보다 BOD가 높으며 소재섬유 및 공정에 따라 폐수 성상에 차이가 많이 난다.

2.1.7. 가공공정 (finishing)

표면처리, 수축방지, 방파, 형체고정 등 각종 성능을 부여하는 공정으로써 멜라민수지, 요소수지 등의 가공제와 계면활성제 등 사용하는 약품이 다양하며, 공정상 수세가 필요없기 때문에 다량의 물은 배출되지 않으나 기계세척 시 약품이 배출되어 COD, BOD가 매우 높은 폐수가 배출된다.

2.2. 염색폐수의 일반적 처리방법

일반적인 염색폐수 처리방법은 응집 처리, 활성탄 흡착, 화학적 산화, 활성슬러지처리, 막분리 등을 들 수 있으나, 염색폐수에 함유되어 있는 다양한 성분으로 인하여 개별적인 처리공정으로는 배출수 허용기준을 만족시키기 어려운 실정이다. 염색폐수는 유기물 농도와 색도가 높으며 사용하는 염료에 따라 난분해성 물질이 많이 포함된다. 따라서 생물학적 처리로는 제거하기 힘든 난분해성 물질 및 색도유발물질의 처리를 위해 응집, 활성탄 흡착, 화학적 산화 등이 생물학적처리, 막분리와 병행하여 운전되고 있다. 염색폐수에 일반적으로 적용되고 있는 처리공정은 다음과 같다.

2.2.1. 활성탄 흡착

폐수처리에 사용되는 활성탄의 종류에는 분말활성탄과 입상활성탄, 그리고 최근에 많이 개발되고 있는 성형활성탄 등이 있는데, 미세공(micropore)보다는 대세공(macropore)이 발달한 활성탄을 사용하는 것이 폐수처리에서 보다 양호한 처리수질을 얻을 수 있다. 그러나 선택 흡착되는 오염물질이 다양하여 활성탄 단독으로 사용하는 것 보다는 모래 여과 등의 전처리를 통한 부유물질 및 용해성 물질의 제거가 필요하며, 색도 제거를 위해서는 응집·침전이나 오존산화 등과 병행하여 처리하는 것이 유리하다. 활성탄 흡착법으로 염색폐수를 처리하는 경우 탈색력은 우수하나 운전비용이 비싸고 재생로 등의 부대설비가 필요하다는 단점이 있다.

염색폐수의 처리에 활성탄을 이용하는 경우 처리유속 LV(linear velocity)가 40 m/hr에서는 90% 이상의 탈색효과를 얻을 수 있으나, LV가 40 m/hr 이상에서는 탈색율이 50% 이하로 감소된다고 알려져 있으며(양, 1996), 활성탄에 의한 염료의 탈색 효과를 살펴보면 산성염료는 90% 이상의 탈색 및 제거가 가능하고, 염기성염료와 직접염료는 그다지 흡착력이 강하지는 않지만 활성탄탑을 길게 하면 탈색효율을 50~70%까지 기대할 수 있다(양, 1996). 황화염료와 분산염료의 경우는 활성탄에 의한 탈색효과가 높지 않으며 일반적으로 탈

색율이 10%정도이다(양, 1996). Porter(1972)도 활성탄 흡착을 이용한 염색폐수의 처리 시 불용성 염료의 색도 제거는 적합하지 않다고 보고한 바 있다.

2.2.2. 생물학적 처리

염색폐수의 생물학적 처리는 일반적으로 호기성 미생물에 의해 유기물을 흡착, 분해시키는 활성슬러지 공정이 가장 많이 이용되고 있다. 그러나 대부분의 염료물질이 미생물에 독성을 가지고 있으며, sludge bulking 등의 문제를 유발시킬 수 있으므로 염색폐수를 처리하는데 효과적이지 못한 것으로 알려져 있다(Ahn et al., 1999).

최근에 혐기-호기 공정을 이용한 염색폐수의 색도 제거 연구가 진행되고 있는데, Kapdan et al.(2003)은 혐기-호기 공정을 이용한 반응성 염료의 색도 제거 실험을 수행한 결과 혐기 반응조에서 85% 이상의 색도 제거효율을 얻었다고 보고하였다. Sponza and Isik(2002)은 혐기성 조건에서 azo계 염료의 주요 발색단인 azo bond($-N=N-$)가 환원분해 되며, 이때 무색의 중간생성물이 생성되는 것으로 보고하였다.

2.2.3. 화학적 응집

화학적 응집·침전에는 이온층의 압축, 흡착과 전하의 중화, sweep 응집, 입자간의 가교결합 등의 물리·화학적 반응이 일어난다. 자연수에서 점토, 휴믹산, 미생물, 염료 등과 같은 대부분의 입자성 물질은 pH 6~8의 중성 pH 범위에서 음전하를 띠므로, 주로 양이온계 응집제를 이용하여 전기적 중화를 통한 응집·침전을 유도할 수 있다(Montgomery, 1985).

응집·침전은 생물학적 처리에 앞서 미생물에 독성이 있는 중금속, 염료 등을 제거하고 유기물 부하를 줄여 생물학적 처리 유출수의 수질개선을 위해 행해진다. 또한 고분자 응집제 등은 색소에 대한 흡착능력이 있어 색도 제거의 효과를 얻을 수 있다. 염색폐수의 색도 제거에 있어서 응집·침전 공정은 분산성 염료와 같은 불용성 염료의 색도 제거에는 효과적이지만, 반응성 염료 등의 수용성 염료에 대해서는 효과적이지 못한 것으로 보고되고 있다(Kuo,

1992). 이 등(1997)은 염색폐수를 대상으로 한 펜톤산화 공정의 전처리로 응집·침전 공정을 도입한 결과 응집·침전에 의해 유기물 제거가 상당량 이루어짐에 따라 펜톤시약의 주입량을 절감하는데 효과적이었다고 보고하였다.

2.2.4. 펜톤산화

펜톤산화 공정은 과산화수소(H_2O_2)와 2가 철염(Fe^{2+})의 공존상태에서 반응 중에 생성되는 OH radical($OH\cdot$)의 산화력을 이용하는 공법으로 1950년대부터 과산화수소의 제조법이 보급되면서 이 분야의 연구가 활발히 진행되었고, 1980년대 후반부터 폐수처리에 본격적으로 사용되기 시작하였으며, 최근에는 특히 염색폐수의 난분해성 물질과 색도의 제거를 목적으로 많은 연구와 적용이 진행되고 있다(양, 1996).

펜톤산화법은 산화 공정과 응집 공정의 결합 형태로 COD 제거와 더불어 여러 종류의 염료에 대한 색도 제거에도 효과적인 것으로 보고되고 있다. 색도를 유발하는 물질은 불포화 결합으로 이루어져 있으며 특히 Azo dye는 $-N=N-$ 이중결합으로 특징 지워지고 Azo bond와 이에 결합된 발색단에 의해 색도가 유발된다. 이러한 색도유발물질은 펜톤공정의 산화반응에 의해 분자의 결합구조가 파괴됨으로서 색을 잃게 되기도 하고 pH 증가를 통한 응집반응으로 착화합물과 함께 침전되어 제거되기도 한다. 하지만 슬러지 발생 증가로 인하여 처리비용이 증가되는 문제점이 있다.

2.2.5. 고급산화공정(AOPs: Advanced oxidation processes)

AOP 산화기술에 관한 연구는 비교적 강한 산화제로 알려진 오존의 단점 및 한계성을 느끼기 시작한 것으로부터이다. 오존은 THM 생성억제, 맛, 응집침전 개선효과 및 생물학적 활성도 증대효과 등의 이점과 강한 산화력(산화전위: 2.07 volt)을 갖고 있으나 실제로 오존은 대다수의 유기물과의 반응이 느리거나, 혹은 어떤 유기물과는 전혀 반응을 하지 않는 등 유기물과의 반응이 매우 선택적(selective)인 것이 결점으로 지적되고 있다. 그러나 오존이 분해되는 과정에서 중간물질로 생성된 OH radical이 수처리에 매우 중요한 역할을 할

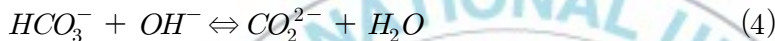
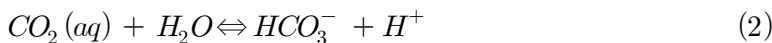
수 있음을 알게 되고, 오존의 분해 메커니즘을 이해하게 되면서, 오존분해를 인위적으로 가속화하여 OH radical의 생성을 증가시킴으로써 유기물 분해를 촉진시킬 수 있는 방법을 개발하게 되었으며, 이 방법을 통틀어 고급산화공정 (AOPs: advanced oxidation processes)이라 한다. 수처리에 응용될 수 있는 AOP 종류의 예를 들면 다음과 같고 앞으로 다양한 공법개발이 가능하다.

- 오존/high pH AOP
- 오존/과산화수소(Peroxone AOP)
- 오존/UV (Photolysis of Ozone AOP)
- 과산화수소의 광분해 (Peroxide/UV AOP)
- 광촉매
- 초음파 조사

이들 AOP의 공통점은 직접 주입한 산화제로부터 처리효과를 기대하기 보다는 생성되는 OH radical에 의존하는 방법이며, 최종 목표는 OH radical의 생성 농도를 극대화 하는 것이다.

2.3. CO₂를 이용한 염색폐수 중화처리 메커니즘

CO₂와 염색폐수 중 NaOH 사이의 반응 메커니즘은 여러 문헌에서 소개되고 있으며(박 등, 2007; Fleischer et al., 1996; Lin and Chen, 2007), CO₂와 NaOH 사이의 기본적인 흡수반응은 다음과 같은 메커니즘으로 요약할 수 있다.



CO₂의 물에 대한 흡수반응은 반응(1)과 같이 나타낼 수 있으며, 물에 용해된 CO₂(aq)는 일부가 물에 해리되어 반응(2)와 같이 H⁺와 HCO₃⁻가 생성된다. 반응(2)는 비교적 pH가 낮은 산성영역에서 일어나며, pH가 높은 알칼리 용액에서는 무시될 수 있다. 그러나 pH가 높은 알칼리 용액에서는 반응(1)에 의해 용액 중으로 흡수된 CO₂(aq)는 OH⁻와 반응하여 반응(3)과 (4)가 진행된다. 그러나 반응(4)은 반응(3)에 비해 반응속도가 상대적으로 빠르기 때문에 알칼리 용액에서 CO₂의 흡수반응은 반응(3)이 전체 반응속도를 지배하게 된다고 보고된 바 있다(Fleischer et al., 1996).

3. 실험장치 및 방법

3.1. 실험장치

본 연구에서는 Jet Loop Reactor에서의 공정변수별 알칼리 폐수의 제어특성을 알아보려고 하였으며 이를 실험하기 위하여 다음의 장치를 구성하였다.

Fig. 3.1에는 Rab-Scale Jet Loop Reactor의 공정도를 나타내었다. 시스템의 구성은 크게 Jet Loop Reactor와 저장조, 정량펌프, 순환펌프, CO₂ bomb로 구성되어있다. 시스템의 구성은 크게 Jet Loop Reactor와 저장조, 정량펌프, 순환펌프, CO₂ bomb로 구성되어 있다. 실험에 사용된 Jet Loop Reactor는 down flow 형태의 원통형구조이며 내부는 반응관, draft tube, 기-액 분리조, 이류체 노즐로 구성되어 있으며, 상세한 구조와 치수는 Velan and Ramanujam(1995)와 Prasad and Ramanujam(1995)의 문헌을 참조하여 제작하였다. 반응관, draft tube, 기-액 분리조는 원통형 구조의 투명한 아크릴을 사용하였다. Jet Loop Reactor의 전체높이 1m, 유효용적 14L로 하였으며, 반응관은 높이 0.75m, 내부직경 0.10m로, draft tube는 높이 0.60m, 내부직경 49mm로, 기-액분리조는 높이 0.35m, 내부직경 0.30m로 하였다.

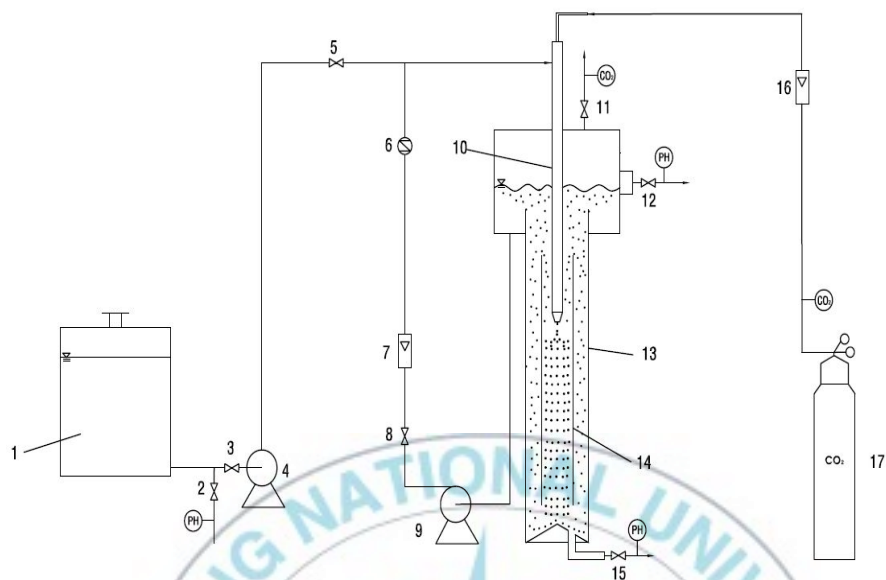
이류체노즐의 액체유입관은 내부직경 16mm인 PVC 재료의 관을 사용하였고, 노즐 하부는 토출부로부터 상부 40mm 지점부터 토출부로 갈수록 내부직경이 점점 작아져 토출부에서의 내부직경이 7mm가 되도록 콘(corn) 형태로 제작하였다. 그리고 가스유입관은 내경 2mm인 스테인레스 튜브를 사용하여 액체유입관 내부의 중심에 위치하였다.

액체 저장조는 높이 1.15m, 지름 0.92m의 총 용량 600L인 HDPE 재료의 탱크를 사용하였고, 정량펌프(WT600-2J, Longer Co. China)는 회전수가 60-600rpm(유량 180-6000mL)인 펌프를, 순환펌프(PSS 80-066, Hanil Co. Korea)는 온양정이 0일 때 양수량이 80L/min인 유체펌프를 사용하였으며, CO₂ bomb는 Air 85%와 CO₂ 15%의 혼합가스로 조제하여 충전하였다.

장치의 작동원리는 다음과 같다. 반회분식 운전은 먼저, 정량펌프로 Jet

Loop Reactor에 모사폐수를 채운 뒤 순환펌프로 모사폐수를 이류체 노즐의 액체유입관으로 흘려보내고, 가스는 CO₂ bomb의 레귤레이터를 통해 이류체 노즐의 가스유입관으로 흘려보낸다. 노즐의 토출부에서 가스유입관을 통해 유입된 가스와 액체유입관을 통해 유입된 폐수의 혼합이 이루어지고 미세버블이 형성되어 토출부로 분사된다. 노즐로부터 분사된 유체는 draft tube의 내부를 통해 하향류로 흐르게 되고, 반응조 바닥에 설치된 원뿔에 순환되는 기포가 충돌되어 더 미세한 기포로 쪼개진 후 annular space(draft tube과 반응관 사이)를 상향류로 통과하며 기포 중의 용질이 액체 중으로 흡수된다. 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 분리조로 흘러 들어간다. 기-액 분리조로 흘러 들어간 유체 중 기체는 분리되어 상부 가스유출밸브를 통해 반응기 외부로 배출되고, 처리수는 순환펌프를 통해 반응기 외부로 순환되어 다시 이류체 노즐로 분사하는 과정을 반복하게 된다.

연속식 운전에서 pH7 까지의 중화는 반회분식 운전과 동일하나, pH가 7에 도달한 이후 저장탱크로부터 모사폐수를 연속적으로 공급하게 된다. 반응기 내부에서 기-액 흐름은 반회분식 운전과 동일하나, 유입되는 모사폐수의 양과 동일한 양의 처리수가 기액분리조 측면의 액체유출밸브를 통해 반응기 외부로 배출하게 된다.



- | | | |
|--------------------|----------------------|--------------------------|
| 1: storage tank | 7: liquid flowmeter | 13: Jet Loop Reactor |
| 2: valve | 8: valve | 14: draft tube |
| 3: valve | 9: circulation pump | 15: liquid valve |
| 4: volumetric pump | 10: two-fluid nozzle | 16: gas flowmeter |
| 5: valve | 11: gas valve | 17: CO ₂ bomb |
| 6: check valve | 12: liquid valve | |

Fig. 3.1 Schematic diagram of experimental apparatus used in the study.

3.2. 액체 및 가스 분석방법

본 연구에서는 Jet Loop Reactor에서의 공정변수에 따른 중화특성을 살펴보고자 하였으며, 이를 위한 액체와 가스 분석은 다음의 방법에 따라 수행하였다.

3.2.1. 액체 분석방법

본 실험에서 사용된 폐수는 장치 하부의 밸브를 통해 채취하여 pH meter(Orion 4Star, Thermo Scientific, Singapore)를 이용하여 pH를 측정하였다.

3.2.2. 가스 분석방법

유입가스 및 처리가스의 CO₂는 CO₂ 측정기(Optima 7, MRU Instruments, Inc. Germany)를 이용하여 측정하였다.

Table 3.1에서 장비의 분석조건을 나타내었다.

Table 3.1 Operating conditions of CO₂ analyzer

Contents	Range	Accuracy
O ₂ Oxygen	0-21 Vol% abs.	± 0.2 Vol% abs.
CO ₂ Carbon dioxide NDIR	0-60%	± 0.4 Vol% abs.
CO Carbon	0~4000ppm	± 20ppm or 5%
Stack/Flue gas temperature	≤1,200°F(650℃) ≤2,000°F(1,100℃)	± 4°F...<392°F / 1% reading >392°F

3.3. 실험방법

3.3.1. 모사염색폐수의 조제 및 중화특성 분석

본 실험에서는 실제 염색폐수와 유사한 모사폐수를 조제하기 위해 B시의 염색단지에서 배출되는 염색폐수를 샘플링 한 후 pH, COD, BOD, SS, T-N, T-P, $\text{NH}_3\text{-N}$ 을 수질오염공정시험방법에 의거하여 분석하여, 그 결과를 Table 1에 나타냈다. 분석된 결과로부터 실제 염색폐수와 유사한 성상의 모사폐수를 만들기 위해 Tap water에 NaOH와 NH_4Cl 를 적정량 주입하여 실제 염색폐수와 유사한 성상의 모사폐수를 조제하였다. 이 조제된 모사폐수에 CO_2 를 함유한 모사가스를 진공펌프(DoA-P704-AA, GAST Manufacturing Inc. U.S.A)를 이용하여 0.5L/min의 유량으로 모사폐수가 들어있는 1L 비커에 모사가스를 주입하여 pH가 7까지 중화되는데 소요되는 시간, $t_{\text{pH}=7}$ 을 pH meter(Orion 4Star, Thermo Scientific, Singapore)로 측정하였다.

Table 3.2 Characteristics of the dyeing wastewater from B city's dye industrial complex.

pH	COD (mg/L)	BOD (mg/L)	SS (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)	$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/L)
10.1	283.32	108.32	67.43	16.32	1.89	13.02

3.3.2. 반회분식 실험

반회분식 운전에서 조업변수에 따른 모사폐수의 pH 변화를 알아보기 위해 모사폐수의 초기pH를 10.1, CO₂ 농도를 15%로 하고 모사폐수의 순환유량, 모사가스 유입유량, 온도를 조업변수로 하여 모사폐수의 pH 변화를 측정하였다. 모사폐수의 순환유량의 영향은 모사가스의 유입유량이 1L/min조건에서 모사폐수 순환유량을 4-32L/min로 변화시킬 경우에 각 유량에 따른 모사폐수의 pH 변화를 측정하였다. 그리고 모사가스의 유입유량의 영향은 모사폐수의 순환유량이 20L/min이고 온도를 20℃로 일정하게 유지시킨 후 모사가스 유입유량을 1, 1.5, 2L/min으로 변화시킬 경우에 유량에 따른 모사폐수의 pH변화를 측정하였다. 또한 온도의 영향은 순환유량이 20L/min이고 모사가스의 유입유량이 1, 2L/min인 조건에서 온도가 20, 25℃일 때의 $t_{pH=7}$ 을 측정하였다.

3.3.3. 연속식 실험

가. 모사가스와 모사폐수의 유입유량에 따른 pH변화 및 CO₂ 이용율

연속식 운전에서 모사폐수의 유입유량에 따른 pH 변화를 알아보기 위해 모사폐수의 초기 pH를 10.1, NH₃-N 농도를 60ppm, 모사폐수 순환유량을 20L/min, CO₂ 가스 주입농도를 15%로 일정하게 유지시킨 후, 모사가스의 유입유량을 1,1.5,2L/min로, 모사폐수의 유입유량을 1,1.5,2L/min로 연속적으로 주입하였을 때 처리수의 pH 변화를 pH meter를 이용하여 측정하고, 배출되는 CO₂ 가스의 배출농도를 CO₂ 측정기를 이용하여 측정하였다. 그리고 여기서 측정된 값을 식(5)에 대입하여 CO₂ 이용율을 계산하였다.

$$\eta = \frac{Q_{G,in} \times y_{CO_2,in} - Q_{G,out} \times y_{CO_2,out}}{Q_{G,in} \times y_{CO_2,in}} \times 100 \quad (5)$$

위 식에서 η 는 CO₂ 이용율, Q_G 는 가스유량, y_{CO_2} 는 CO₂의 몰분율, y_{air} 는 air의 몰분율, 첨자 in과 out은 반응기로의 유입 및 유출을 나타낸다. 또한, $Q_{G,out}$ 은 식(6)과 같이 표현할 수 있다.

$$Q_{G,out} = Q_{G,in} \times \frac{y_{air,in}}{y_{air,out}} \quad (6)$$

따라서, 식(5)에 식(6)을 대입하면 CO₂ 이용율은 식(7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\therefore \eta = \frac{Q_{G,in} \times y_{CO_2,in} - Q_{G,in} \times y_{air,in} \times \frac{y_{CO_2,out}}{y_{air,out}}}{Q_{G,in} \times y_{CO_2,in}} \times 100 \quad (7)$$

나. 기액비가 1일 때 모사가스 유입유량 변화에 따른 pH변화 및 CO₂ 이용율

모사가스와 모사폐수의 기액비가 1일 때 모사가스의 유입유량 변화에 따른 pH와 CO₂ 이용율을 알아보기 위해 모사폐수의 초기 pH를 10.1, 모사폐수 순환유량을 20L/min, CO₂ 가스농도를 15%로 일정하게 유지시키고, 모사가스와 모사폐수의 기액비를 1로 유지시킬 때, 모사가스와 모사폐수의 유량변화에 따른 pH변화를 측정하였다. 그리고 CO₂ 가스 배출농도를 측정하여 CO₂ 이용율을 계산하였다.

다. 모사폐수의 pH변화에 따른 CO₂ 가스의 이용율

모사폐수의 pH변화에 따른 CO₂ 가스의 이용율을 알아보기 위해 모사폐수의 초기 pH를 10.1, 모사폐수 순환유량을 20L/min, CO₂ 가스농도를 15%로 일정하게 유지시키고, 모사가스의 유입유량을 1L/min 주입하였을 때 CO₂ 가스의 배출농도를 CO₂ 측정기를 이용하여 측정하였다. 그리고 여기서 측정된 값을 식(3)에 대입하여 CO₂ 이용율을 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 반회분식 운전

4.1.1. 모사염색폐수의 중화특성

Table 1에서 분석된 결과를 바탕으로 실제 염색폐수와 유사한 중화특성을 나타내는 모사폐수를 조제하기 위해 Tab water에 NaOH와 NH_4Cl 주입량을 조절하여 모사폐수를 조제한 후 CO_2 를 이용한 중화실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 보면 Tab water에 NaOH만을 주입하여 pH 10.1로 조제된 폐수의 경우, 소량의 CO_2 주입만으로도 pH는 7까지 급격히 떨어지지만, 일정한 NaOH주입량(pH=10.1)에서 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 농도가 증가할수록 pH가 7까지 저감되는 시간, $t_{\text{pH}=7}$ 이 증가하였으며, 실험을 통해 $\text{NH}_3\text{-N}$ 농도가 60ppm일 때 실제염색폐수와 가장 유사한 중화특성을 나타내었다. 이와 같이 CO_2 를 이용한 중화실험에서 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 농도가 증가할수록 $t_{\text{pH}=7}$ 이 증가하는 원인은 모사폐수 중에 함유된 $\text{NH}_3\text{-N}$ 이 완충물질로 작용했기 때문이라고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 초기 pH가 10.1이고 $\text{NH}_3\text{-N}$ 농도 60ppm인 모사폐수를 조제하여 실험을 실시하였다.

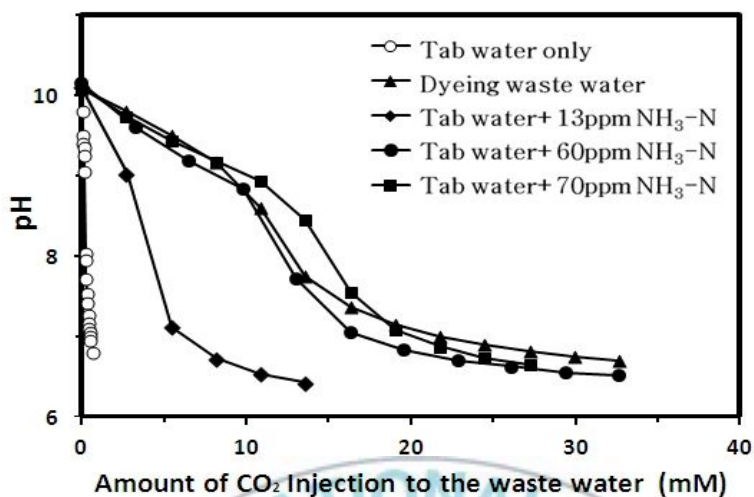


Fig. 4.1 Comparison of neutralization curves between dyeing wastewater and synthetic wastewater by sparging CO₂-laden gas at initial liquid pH 10.1, gas flowrate 0.5L/min, CO₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C.

4.1.2. 조업 변수에 따른 모사폐수의 중화특성

가. 액체 순환유량의 영향

모사폐수의 초기 pH를 10.1, 온도를 20℃로 일정하게 유지시킨 후 CO₂ 농도가 15%인 모사가스의 유입유량(Q_G)이 1L/min인 조건에서, 모사폐수 순환유량(Q_R)을 4-32L/min로 변화시키면서 시간에 따른 pH변화를 각각 측정하여, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2을 보면 모사폐수의 순환유량 변화에 따른 중화곡선에 일정한 경향성을 찾기 곤란하여, 이 결과를 Fig. 3에 각 순환유량에 따른 t_{pH=7}으로 나타내었다. Fig. 3를 보면 모사폐수의 순환유량이 4-16L/min 영역에서는 순환유량이 증가할수록 t_{pH=7}은 감소하는 경향을 보인다. 그리고 모사폐수의 순환유량이 16-24L/min 영역에서 최소치를 나타내며, 그 이상에서는 다시 증가하는 경향을 보였다. 이와 같은 결과가 나타나는 이유는 순환유량이 늘어날수록 draft tube와 annular space에서 이류체(기체와 액체)흐름의 난류강도가 증가되어 기-액간 물질전달율이 증진되고 이로 인하여 중화속도는 빨라지지만, 순환유량이 24L/min을 초과하면 난류강도는 증가되어도 기-액상의 체류시간이 감소하기 때문에 오히려 중화속도는 느려지는 것으로 판단된다. 따라서 t_{pH=7}이 최소치를 나타내는 순환유량 16-24L/min 범위를 반응기 Scale-up시 필요한 자료로 나타내기 위해 액체 순환유량을 노즐 팁부분에서의 액체 분사속도(u_{L,N})로 환산한 결과 이류체노즐의 최적 액체분사속도는 8.5-12.7m/sec로 계산되었다.

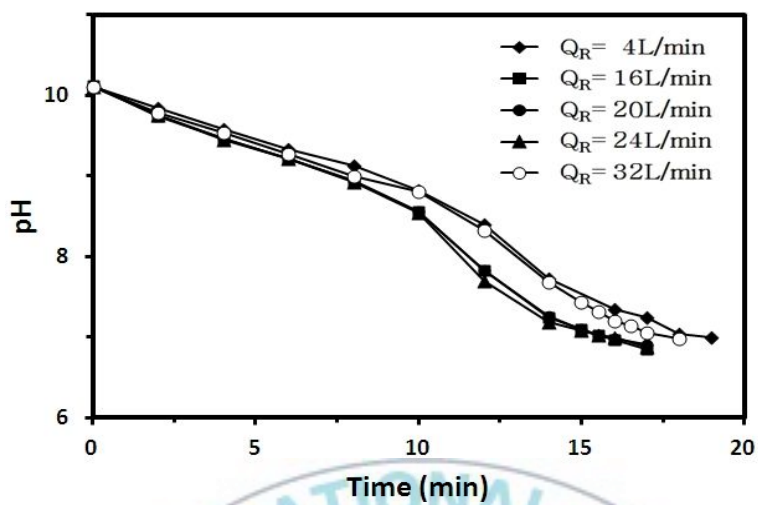


Fig. 4.2 pH change with respect to liquid circulation flowrate in semi-batch Jet loop Reactor at initial pH 10.1, gas flowrate 1L/min, CO₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C.

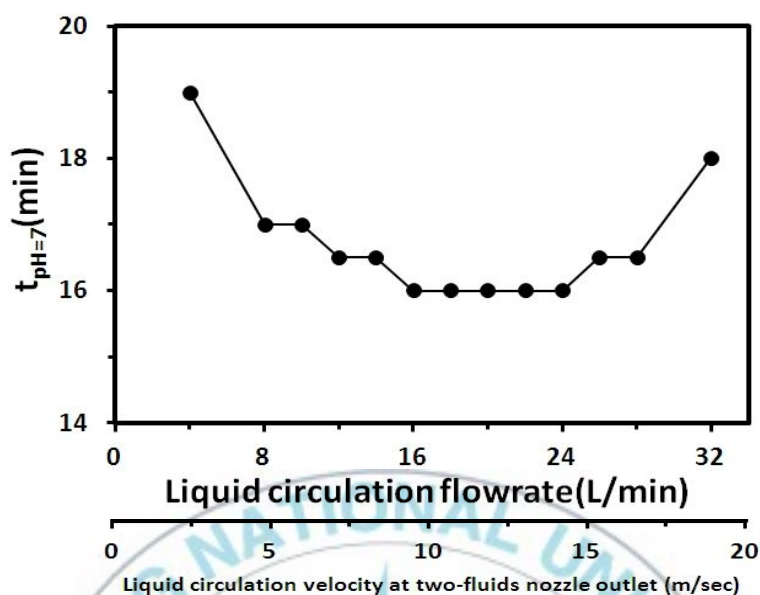


Fig. 4.3 Time required for approaching pH=7 ($t_{pH=7}$) with respect to liquid circulation flowrate in semi-batch Jet loop Reactor at initial liquid pH 10.1, gas flowrate 1L/min, CO₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C.

나. 유입가스 유량의 영향

앞에서와 동일한 조건(모사폐수의 초기 pH=10.1, 액체순환유량=20L/min, 폐수온도=20℃, CO₂ 가스농도=15%)에서 모사가스의 유입유량을 1, 1.5, 2L/min으로 변화시켰을 때 가스의 유입유량별 pH변화를 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 가스의 유입유량이 증가할수록 기-액접촉면적은 증가되어 pH의 저감속도(즉, pH 7까지 떨어지는데 걸리는 시간)는 빨라지게 되나, 가스 유입유량이 증가하게 되면 기포의 크기가 커져 기포의 체류시간이 감소되므로 CO₂ 가스의 이용율은 현저히 감소함을 보였다(Peng et al., 2012). 그러나 본 연구에서 이용한 Jet Loop Reactor에서는 이유체 노즐에서 미세한 기포를 형성한 관계로 모사가스의 유입유량이 증가할수록 Fig. 4와 같이 pH의 저감속도는 빨라지나, Fig. 5에서와 같이 가스유입유량이 1.0L/min에서 2.0L/min으로 변화하여도 초기 용액의 pH10.1을 pH7로 중화하는데 주입된 CO₂ 양은 거의 일정함을 보인다. 그러나 모사가스의 유입유량에 대한 최적 조업조건 범위를 찾기 위해서는 Semi-batch 시스템보다는 연속흐름 Jet Loop Reactor를 이용하여 정량적인 실험이 이루어져야 된다고 사료된다.

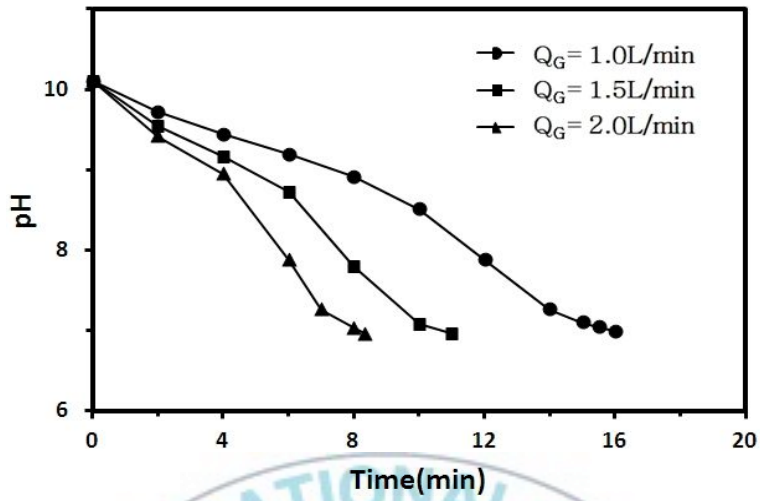


Fig. 4.4 pH change of the wastewater with respect to CO_2 gas flowrate in semi-batch Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, CO_2 concentration 15%, liquid temperature 20°C .

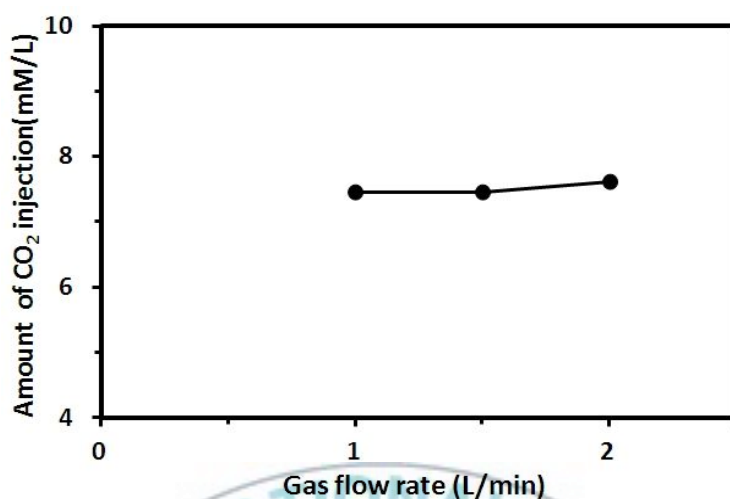


Fig. 4.5 Amount of CO₂ injection to neutralize the wastewater from pH=10.1 to pH=7.0 with respect to gas flowrate(Q_G) in semi-batch Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, CO₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C.

다. 온도의 영향

앞에서와 동일한 조건(모사폐수의 초기 pH=10.1, 액체순환유량=20L/min, CO₂ 가스농도=15%)에서 모사가스의 유입유량(1L/min과 2L/min)과 모사폐수의 초기온도(20℃와 25℃)를 각각 변화시키면서 각 조건 별로 pH변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6을 보면 동일한 유량에서 모사폐수의 온도가 20℃일 때보다 25℃일 때 $t_{pH=7}$ 이 낮게 나타났다. 이러한 결과는 앞의 CO₂의 산 및 알칼리 용액에 대한 흡수반응식에 의해 설명이 가능하다. 알칼리 용액에서 CO₂의 흡수반응은 반응(3)이 전체반응속도를 지배하며, Pohorecki and Moniuk(1998)의 연구결과에 따르면 반응(3)은 2차 비가역반응으로써, 일정한 온도범위(18-41℃)내에서 반응(3)의 속도상수는 식(8)과 같이 온도와 이온세기의 함수로 나타낼 수 있다고 보고하였다.

$$\log k_3 = 11.895 - \frac{2382}{T} + 0.221I_{i,s} + 0.016I_{i,s}^2 \quad (8)$$

여기서, K_3 는 반응속도상수이고, T 는 온도, $I_{i,s}$ 는 용액의 이온강도를 나타낸다.

따라서, pH가 높은 알칼리 용액에서 액의 온도가 상승하면 반응(8)에 따라 속도상수가 증가하여 CO₂의 흡수반응이 촉진되고, 이로 인해 Fig. 6과 같이 pH의 저감속도가 빨라지게 된다.

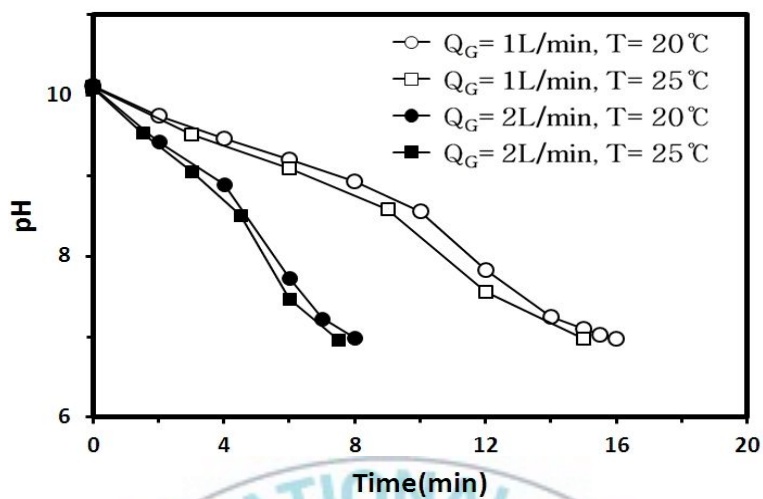


Fig. 4.6 pH change with respect to initial temperature of synthetic wastewater in semi-batch Jet loop Reactor at initial pH 10.1, circulation flowrate 20L/min, CO₂ concentration 15%

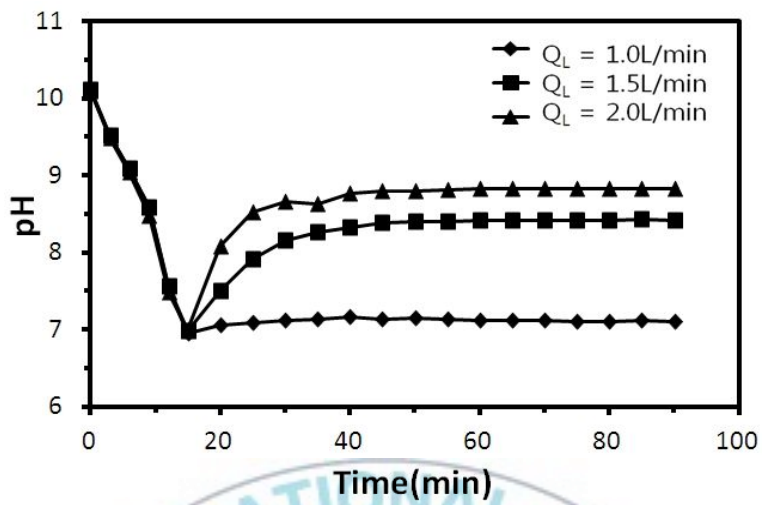
4.2. 연속식 운전

4.2.1. 모사가스와 모사폐수의 유입유량에 따른 pH변화 및 CO₂ 이용율의 영향

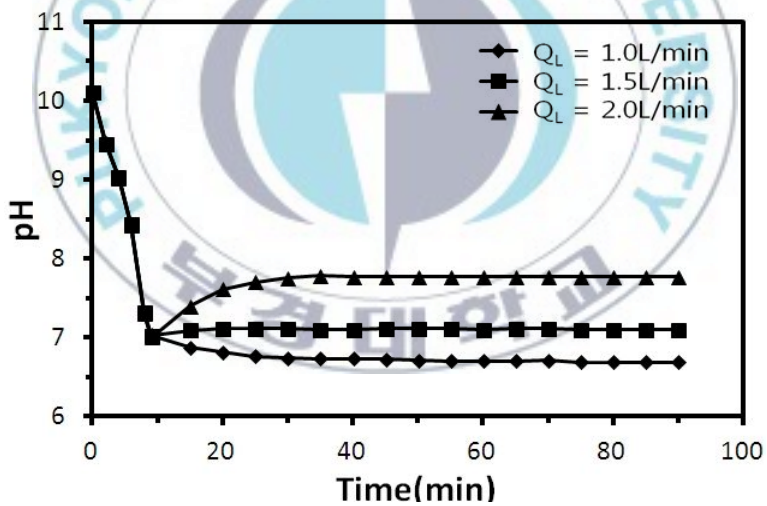
모사폐수의 초기 pH를 10.1, NH₃-N 농도를 60ppm, 모사폐수 순환유량을 20L/min, CO₂ 가스 주입농도를 15%로 일정하게 유지시킨 후, 모사가스의 유입유량을 1,1.5,2L/min로, 모사폐수의 유입유량을 1,1.5,2L/min로 연속적으로 주입하였을 때 처리수의 pH 변화를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7을 보면 모사가스의 유입유량이 일정할 때 모사폐수의 유입유량이 증가할수록 처리수의 pH는 높게 나타났다. 그리고 이 값들을 한눈에 비교하기 위해 기액비에 따른 pH 변화를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8을 보면 기액비가 0.75일 때 처리수의 pH는 7.77, 기액비가 1일 때 처리수의 pH는 7.11, 기액비가 1.5일 때 처리수의 pH는 6.69로 유지되었다.

그리고 CO₂ 이용율은 배출되는 CO₂ 가스의 배출농도를 CO₂ 측정기를 이용하여 측정한 후, 이 값을 식(3)에 대입하여 계산된 CO₂ 이용율을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9를 보면 모사가스의 유입유량이 일정할 때 모사폐수의 유입유량이 증가할수록 CO₂ 이용율은 증가하는 경향을 보였다. 그리고 이 값들을 pH변화와 마찬가지로 기액비에 따른 CO₂ 이용율을 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10을 보면 기액비가 0.75일 때 CO₂ 이용율은 96%, 기액비가 1일 때 CO₂ 이용율은 88%, 기액비가 1.5일 때 CO₂ 이용율은 64%로 유지되었다.

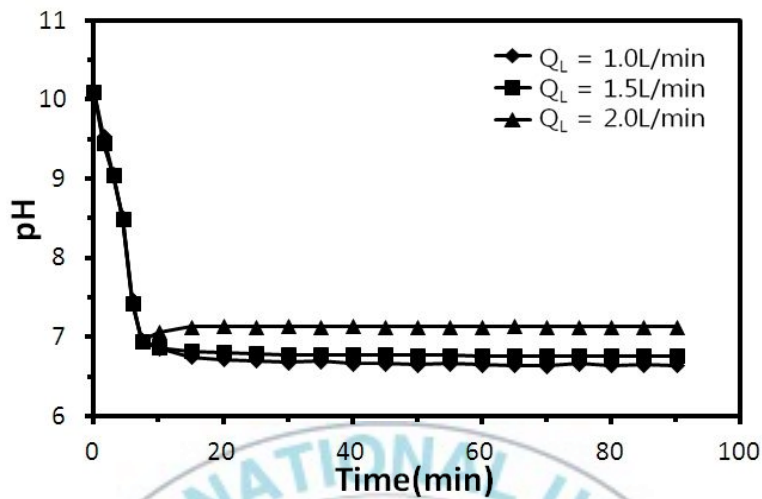
모사가스와 모사폐수의 유입유량에 따른 pH 및 CO₂ 이용율의 변화를 전체적으로 분석해보면 기액비가 증가할수록 처리수의 pH는 낮게 배출되나, CO₂ 이용율은 감소하는 경향을 보였다. 그리고 기액비가 1일 때 처리수의 pH가 7.11의 중성용액으로 배출되고, 이때의 CO₂는 88%의 높은 이용율을 보였다.



(a) Gas flowrate : 1.0L/min



(b) Gas flowrate : 1.5L/min



(c) Gas flowrate : 2.0L/min

Fig. 4.7 pH change of the wastewater with respect to CO_2 gas flowrate in continuous Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, CO_2 concentration 15%, liquid temperature 20°C

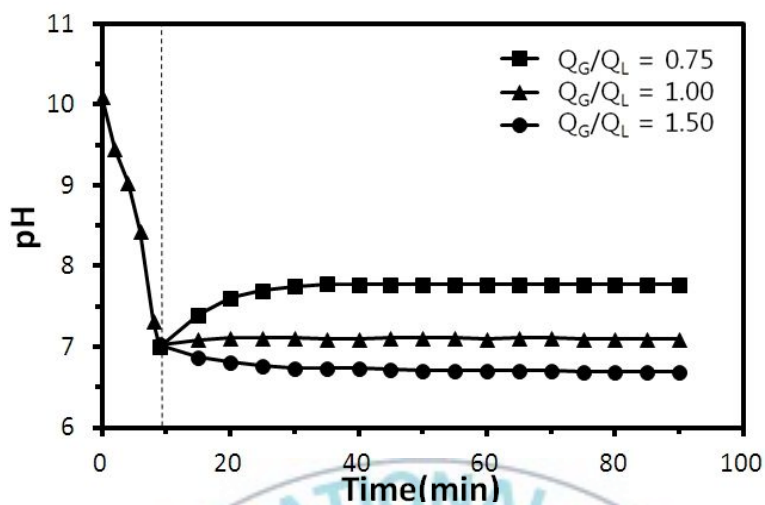
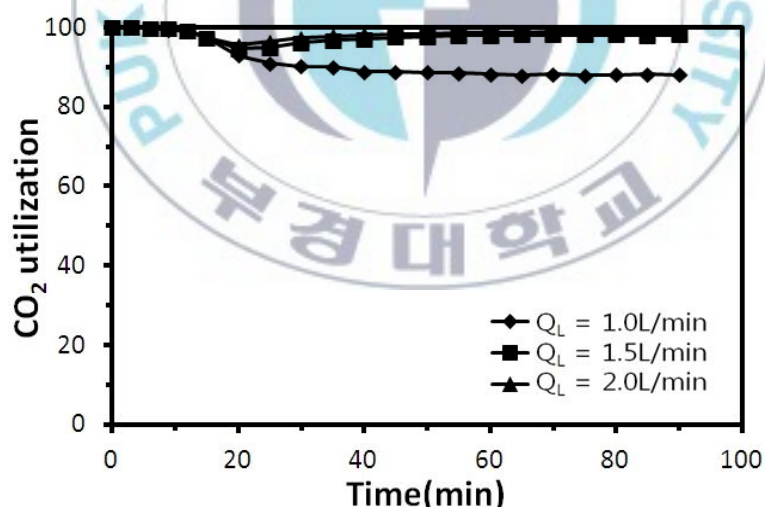
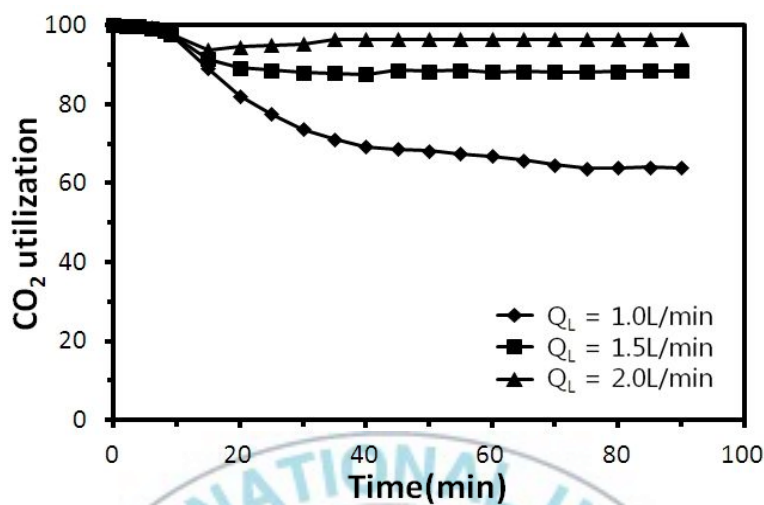


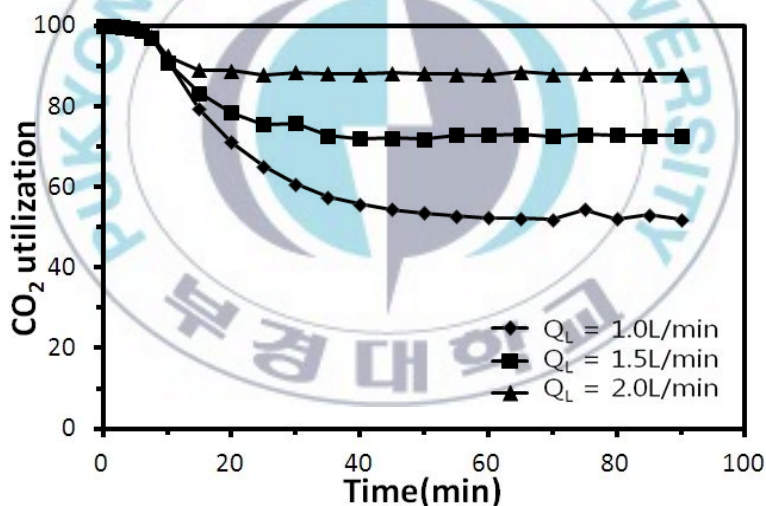
Fig. 4.8 pH change with respect to ratio of gas and liquid flowrate in continuous Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, CO₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C.



(a) Gas flowrate : 1.0L/min



(b) Gas flowrate : 1.5L/min



(c) Gas flowrate : 2.0L/min

Fig. 4.9 CO₂ utilization change with respect to CO₂ gas flowrate in continuous Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, CO₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C

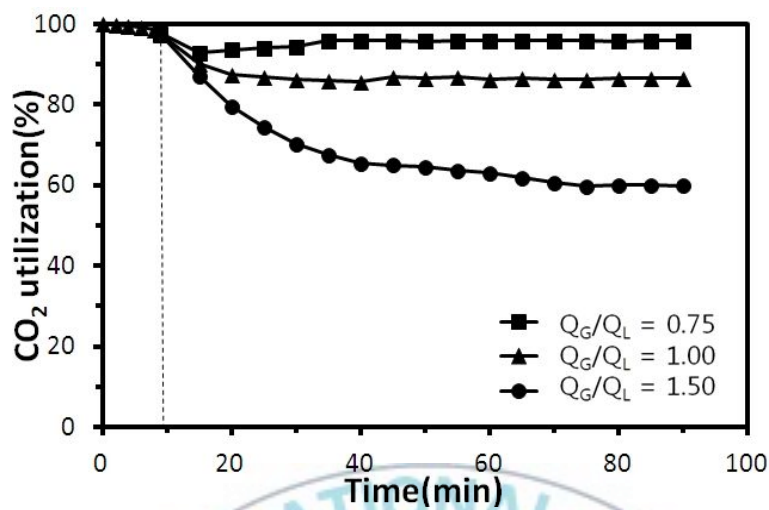


Fig. 4.10 CO₂ utilization change with respect to ratio of gas and liquid flowrate in continuous Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, CO₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C

4.2.2. 기액비가 1일 때 모사가스 유입유량 변화에 따른 pH 및 CO₂ 이용율
 일정 실험조건(모사폐수의 초기 pH=10.1, 모사폐수 순환유량=20L/min, CO₂ 가스농도=15%)에서 모사가스와 모사폐수의 기액비를 1로 유지시킬 때, 모사가스의 유량변화에 따른 pH변화를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11를 보면 모사가스의 유입유량이 증가할수록 처리수의 pH는 점점 감소하는 경향을 보였다.

그리고 이때의 CO₂ 이용율을 식(3)에 따라 계산하여 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12을 보면 모사가스의 유입유량이 증가할수록 CO₂ 이용율을 점점 감소하는 경향을 보였다. 이는 가스와 액체의 유입유량이 증가할수록 기-액 접촉량은 증가하게 되어 처리수의 pH는 낮아지게 되나, 가스유입유량이 증가하게 되면 기포의 크기가 커져 체류시간이 감소되므로 CO₂ 이용율은 현저히 감소되는 것으로 판단된다(Peng et al., 2012).

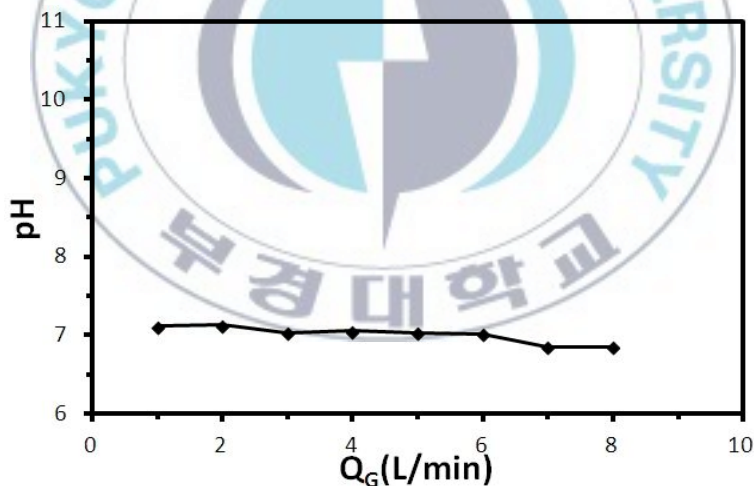


Fig. 4.11 pH change with respect to inlet gas flowrate in continuous Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, CO₂ concentration 15%, liquid temperature 20°C

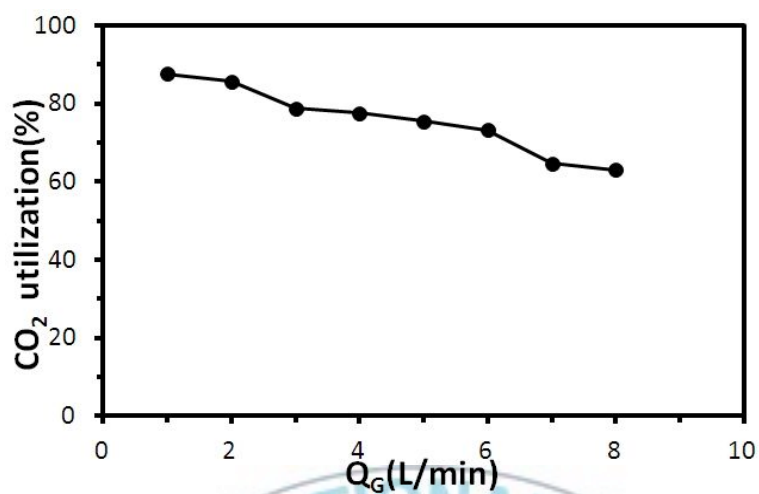


Fig. 4.12 CO_2 utilization change with respect to inlet gas flowrate in continuous Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, CO_2 concentration 15%, liquid temperature 20°C

4.2.3. 모사폐수의 pH변화에 따른 CO₂ 가스의 이용율의 영향

모사폐수의 pH변화에 따른 CO₂ 이용율을 확인하기 위해 일정 실험조건(모사폐수의 초기 pH= 10.1, 모사폐수 순환유량=20L/min, CO₂ 가스농도=15%)에서 모사가스를 일정유량(1L/min)으로 연속주입하면서 Jet Loop Reactor의 액체 순환 유출부에서의 pH를 측정하고, 그때 가스유출부에서의 CO₂ 농도를 측정하였다. 그리고 일정 pH 조건에서 측정된 CO₂ 값을 식(3)에 대입하여 CO₂의 이용율을 계산하였으며, 그 결과를 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13을 보면 pH가 높을수록 CO₂ 이용율은 증가하는 경향을 보인다. 이는 pH가 높은 알칼리 용액에서 OH⁻ 농도가 높기 때문에 용액에 흡수된 CO₂(aq)가 반응(6)에 의해 빠르게 소모되며, 이에 따라 반응(4)가 연속적으로 진행되어 CO₂ 이용율은 높은 값을 보인다. 그러나 pH가 낮아질수록 폐수 중의 OH⁻의 농도는 낮아져 반응(6)이 느리게 일어나고, 그에 따라 CO₂ 이용율이 낮아지는 것으로 판단된다.

또한 pH가 9이상에서 CO₂ 이용율이 99%이상으로 높은 값을 보이며, pH가 7인 중성영역에서도 88%이상의 높은 CO₂ 이용율을 보였다. 이는 Jet Loop Reactor가 앞에서 설명한 바와 같이 타장치에 비해 기-액간 접촉면적이 크고, 난류강도가 증대되어 그 결과 물질전달율이 높은 장점이 있기 때문이라 여겨진다.

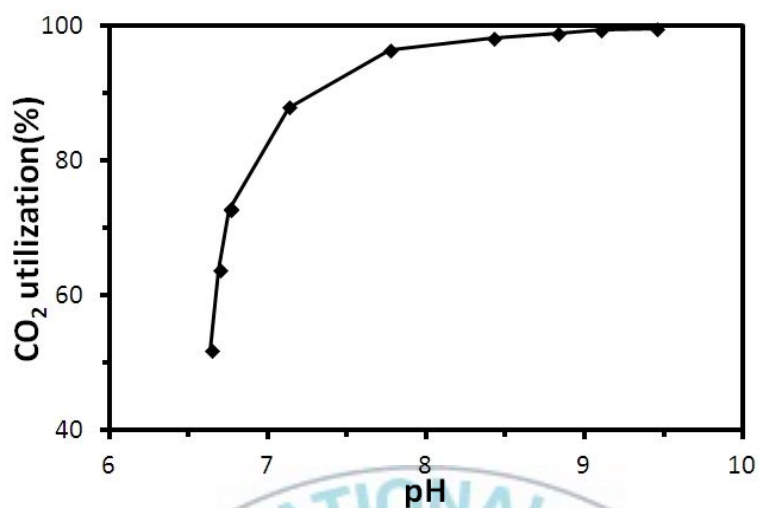


Fig. 4.13 CO₂ utilization change with respect to pH in continuous Jet loop Reactor at initial pH 10.1, liquid circulation flowrate 20L/min, gas flowrate 1L/min, CO₂ concentration 15%

5. 결 론

본 연구에서는 연소배가스와 알칼리폐수가 동시에 발생하는 염색단지에서 연소배가스 중에 함유된 CO_2 를 이용하여 알칼리염색폐수를 중화하는데 Jet Loop Reactor를 적용하기 위한 기초자료를 얻기 위해 Jet Loop Reactor에서 semi-batch식과 continuous식 운전을 중 CO_2 를 이용한 알칼리염색폐수 중화 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 반회분식 운전에서 Tab water에 NaOH와 NH_4Cl 를 일정량 주입하여 모사폐수를 조제한 결과 실제 알칼리염색폐수와 유사한 중화특성을 나타내는 모사폐수를 조제할 수 있었다.

2) 반회분식 운전에서 모사폐수의 중화속도는 액체 순환유량($Q_R = 4\text{--}32 \text{ L/min}$) 변화에 따라 큰 영향을 받았다. 본 연구에서 순환유량에 따른 중화시간을 모사폐수가 $\text{pH}=10.1$ 에서 $\text{pH}=7$ 까지 중화되는데 걸린 시간($t_{\text{pH}=7}$)으로 나타냈을 때, $t_{\text{pH}=7}$ 은 액체 순환유량에 따라 감소하다 증가하는 경향을 보였으며, 순환유량 $16\text{--}24 \text{ L/min}$ 영역에서 $t_{\text{pH}=7}$ 이 최소치를 보였다. 이 결과를 반응기 Scale-up에 필요한 자료로 나타내기 위해 액체 순환유량을 이류체 노즐에서 액체분사속도로 환산한 결과 최적 질량유속은 $8.5\text{--}12.7 \text{ m/sec}$ 로 계산되었다.

3) 반회분식 운전에서 액체 순환유량이 20 L/min 로 일정하고 모사가스의 유량이 $1\text{--}2 \text{ L/min}$ 범위에서 CO_2 의 유입유량이 증가할수록 pH의 저감속도는 빨라졌으나, CO_2 의 유입량에 따른 pH 변화는 거의 유사함을 보였다.

4) 반회분식 운전에서 액체 순환유량이 20 L/min 로 일정하고 모사폐수의 초기온도를 20°C 와 25°C 로 실험하였을 때 모사폐수의 온도가 증가할수록 중화에 소요되는 시간은 감소하였다.

5) 연속식 운전에서 액체순환유량이 20 L/min 으로 일정하고 모사가스와 모사폐수의 유량이 $1\text{--}2 \text{ L/min}$ 범위에서, 기액비가 증가할수록 처리수의 pH는 증가하였으며, CO_2 이용율은 증가하는 경향을 보였다. 그리고 기액비가 1일 때 처리수의 pH는 7.11의 중성용액으로 배출되고, 이때의 CO_2 는 88%의 높은 이

용율을 보였다.

6) 연속식 운전에서 액체순환유량이 20L/min으로 일정하고 모사가스와 모사폐수의 기액비를 1로 일정할 때 가스의 유량이 증가하게 되면 처리수의 pH는 점차 감소하게 되나, 기체의 체류시간이 감소되어 CO₂ 이용율은 현저히 감소하는 경향을 보였다.

7) 연속식 운전에서 액체순환유량이 20L/min로 일정할 때 모사가스의 유입유량은 1L/min으로 주입하고 모사폐수의 유입유량을 1L/min로 주입하였을 때 CO₂ 이용율을 계산한 결과, pH가 높을수록 CO₂ 이용율은 증가하는 경향을 보였다. 그리고 pH가 9이상에서 CO₂ 이용율은 99%이상으로 높은 값을 보이며, pH가 7인 중성영역에서도 88%이상의 높은 이용율을 보였다.



6. 참 고 문 헌

- 강성환, 2001, Jet loop reactor를 이용한 돈사폐수 처리시 유입부하량에 따른 영향, 대한토목공학회지, 21(5-B), 567-573
- 고광섭, 2010, 이산화탄소 함유 배가스를 이용한 알칼리성 폐수의 pH 조절에 관한 연구, 박사학위논문, 순천대학교
- 박상욱, 류정환, 이성수, 황경선, 구마자와 히데히로, 2007, 알칼리 용액이 포함된 에멀션에서의 이산화탄소의 흡수반응 특성, 한국화학공학회지, 35(4), 476-484
- 박종탁, 이길호, 류원률, 조무환, 2002, 활성탄 담체가 포함된 Jet-Loop Reactor를 이용한 종합염색폐수처리, 한국생물공학회지, 17(3), 241-246
- 손성명, 2009, Jet loop 반응기를 이용한 고로폐수처리에 관한 연구, 박사학위논문, 서울시립대학교
- 양용운, 염색폐수의 색도제거기술현황 및 대책방안, 1996, 첨단환경기술, vol.11, 2-11
- 이병진, 조순행, 1997, “응집 및 화학적 산화공정을 적용한 염색폐수의 처리”, 대한환경공학회지, 19(9), 1219-1232
- 한덕규, 배우근, 조영진, 원호식, 이용우, 2005, 고정화담체를 이용한 염색폐수의 난분해성 유기물질 처리, 대한환경공학회지, 27(9), 917-922
- Ahn, D., Chang, W. and Yoon, T., 1999, Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process, Process Biochem., 34, 429-439
- Bacastow, R. B. and Dewey, R. K., 1996, Effectiveness of CO₂ sequestration in post-industrial ocean, Energy Conversion and Management, 36, 1079-1086
- Bloor J. C., Anderson, G. K., Willey A. R., 1995, High rate aerobic treatment of brewery wastewater using the jet loop reactor, Water Research, 29(5), 1217-1223

- Chriastel, L., Fadavi, A., 2006, New concept of jet loop bioreactor, *Nova Biotechnologica*, 4(1), 89-100
- Fleischer, C., Becker, S., Eigenberger, G., 1996, Detailed modeling of the chemisorption of CO₂ into NaOH in a bubble column, *Chemical Engineering Science*, 51(10), 1715-1724
- Gaddis, E. S., 1990, Mass transfer in gas-liquid contactors, *Chemical Engineering and Processing*, 38, 503-510
- Kaya, Y., 1995, The role of CO₂ Removal and disposal, *Energy Convers Mgmt.*, 36, 375-380
- Kucka, L., Kenig, E.Y., Górak, A., 2002, Kinetics of the Gas-Liquid Reaction between Carbon Dioxide and Hydroxide Ions, *Ind. Eng. Chem.*, 41(24), 5952-5957
- Kuo, W. G., 1992, "Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent", *Water Research*, 26(7), 881-886
- Laing, I. G., 1991, "The impact of effluent regulations on the dyeing industry", *Rev. Prog. Coloration*, 21, 56-71
- Lin, C. C., Chen B. C., 2007, Carbon dioxide absorption into NaOH solution in a cross-flow rotating packed bed, *J. Ind. Eng. Chem.*, 13(7), 1083-1090
- Maurizio, P., Ana, E., Federico, F., 2002, Aerobic treatment of winery wastewater using a jet loop activated sludge reactor, *Process Biochemistry*, 37(8), 821-829
- Peng, Y., Zhao, B., Li, L., 2012, Advance in post-combustion CO₂ capture with alkaline solution: a brief review, *Energy Procedia*, 14, 1515-1522
- Pohorecki, R., Moniuk, W., 1998, Kinetics of reaction between carbon dioxide and hydroxyl ions in aqueous electrolyte solutions, *Chemical Engineering Science*, 43(7), 1677-1684
- Porter, J. J., 1972, "Treatment of textile waste with activated carbon", *Am. Dyestuff Rep.*, 61, 8-12

- Prasad, K.Y. and Ramanujam, T.K., 1995, Overall volumetric mass transfer coefficient in a modified reversed flow jet loop bioreactor with low density particles, *Bioprocess Engineering*, 12, 209-214
- Sponza, D. T. and Isik, M., 2002, "Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process", *Enzyme and Microbial Technology*, 31, 102-110
- Teng, H., Masutani, S.M., Kinoshita, C.M., Nihous, G.C., 1993, Solubility of CO₂ in the ocean and its effects on CO₂ dissolution, *Energy Convers. Mgmt.*, 37, 1029-1038
- Velan, M. and Ramanujam, T.K., 1995, Mixing time in a down-flow jet loop bioreactor, *Bioprocess Engineering*, 12, 81-86
- Wang, S., Boger, D.V. and Wu, J., 2012, Energy efficient solids suspension in an agitated vessel-water slurry, *Chemical Engineering Science*, 74, 223-243
- Yildiz, E., Keskinler, B., Pekdemir, T., Akay, G. Nuhoglu, A., 2005, High strength wastewater treatment in a jet loop membrane bioreactor: kinetics and performance evaluation, *Chemical Engineering Science*, 60, 1106-1116

감사의 글

논문이 완성되기까지 부족한 저에게 많은 관심과 아낌없는 조언을 해주신 고마운 분들에게 감사의 마음을 전하고자 합니다.

먼저 본 논문이 완성되기까지 아낌없이 사랑과 세심한 지도를 해주시고, 때론 애정 어린 따끔한 질책으로 지도해 주신 이제근 교수님의 무한한 은혜에 고개숙여 감사드립니다. 학문적으로의 성장뿐만 아니라 인격적으로도 성숙하게 만들어주신 교수님의 가르침 덕분에 어디에서도 당당할 수 있는 자신감을 가지게 되었습니다. 제가 앞으로 어디에 가서든지 교수님의 가르침에 어긋남이 없이 열심히 하는 것을 보여드리는 것으로 보답하겠습니다.

심사과정을 통해 면밀한 검토와 아낌없는 조언을 주신 여석준 교수님, 이태운 교수님, 유익한 조언과 관심을 보여주신 이병헌 교수님, 강임석 교수님, 김일규 교수님, 김상단 교수님께 감사드립니다.

항상 실험실을 방문하여 따뜻한 가르침을 주신 김경희 선배님, 글을 쓰다 막힐 때 항상 가르침주신 김미란 선배님, 이경란 선배님, 실험을 하는데 있어 많은 것을 알려주신 서용수 선배님, 실험실에 자주 오셔서 좋은 말씀 많이 해주시던 손태일 선배님, 김석건 사장님, 과제를 같이하며 많은 조언을 주신 성호진 선배님께 감사 말씀 드리고 싶습니다.

실험실 생활을 함께했던 다지, 나근형님, 재호, 영희, 보금, 차고, 동현, 대엽, 해란, 형석, 수민. 모두들 뜻하는바 성취하길 기원합니다.

그리고 4호관 2층에서 생활하며 많은 도움을 주셨던 현승선배, 정선선배, 창욱형님, 상업, 병석, 주희, 주연씨, 준형씨, 정수, 보람, 애기씨, 대학원 입학전부터 조언을 아끼지 않으셨던 용민이형. 모두에게 감사인사드립니다.

마지막으로 한 평생 못난 자식을 위해 뒷바라지 해주신 사랑하는 아버지, 어머니의 무한한 사랑에 머리 숙여 감사드립니다. 그리고 대학원이라는 길을 적극 지지해준 사랑하는 형에게 감사의 마음을 전합니다.