

물속의 腐蝕性 CO₂ 除去에 關한 研究(II)

朴 元 圭*¹ · 皇 南 漢*²

朴 永 圭*³ · 裴 孝 廣*⁴

A study on the Elimination of the Corrosive CO in water (II)

Won-Kyu Park, H. Hwang-Bo,

Young-Kyu Park, Hwyo-Kwang Bae

Dept. of Chem. Eng., Young Nam Univ.

Abstract

The study was carried out for the purpose of the basic data, which are necessary to design the plant for the elimination of the corrosive CO₂ in water, by using Calcite, Dolomite and magnesia Clinker as a filter material which are produced in Korea.

The reaction mechanism and the reaction rates with the conditions of various temperatures and flow rates were investigated.

The over-all reaction for the cases of all materials is expressed as the first order, and then basic data being necessary for plant design were obtained.

1. 緒 論

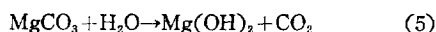
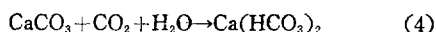
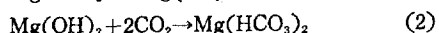
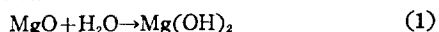
第 1 報에서는 Heyer⁽¹⁾와 Tielmann⁽²⁾의 方法에 依하여 炭酸鹽을 含有한 炭酸水中的 結合된 CO₂ 및 腐蝕性 CO₂의 分析方法과 遊離 CO₂와 結合된 CO₂의 濃度에서 알수 있는 平衡流速으로부터 filter material의 反應性을 調査할 수 있었다. 또한 물의 硬度 및 遊離 CO₂의 量이 filter material의 反應性에 미치는 影響等도 檢討 되었다.

前述한 腐蝕性 CO₂를 除去하는 方法에는 物理的인 方法⁽³⁾과 化學的인 方法⁽⁴⁾이 있으나 充填層內에서 filter material을 使用하여 CO₂를 除去할때의 일어가는 反應을 明確히 究明하지 못하고 있다^(5,6).

本 實驗에서는 第 1 報⁽⁷⁾에서 使用된 國內產의 Dolomite, Magnesia Clinker 및 Calcite를 filter material로 使用하여 充填層內에서 腐蝕性 CO₂를 除去할 때의 反應機構 및 反應速度等을 調査하였다.

2. 理 論

Magnesia Clinker, Dolomite, 및 半燒性 Dolomite가 물속의 CO₂와 反應하여 일어날 수 있는 反應을 다음과 같이 假定하여 硬度增加로 부터 그 反應機構를 調査하였다.



上記 反應에서 遊離 CO₂ 1mg-mole/l가 反應하였으면 硬度가 (2)式에서 2.8°d. K. H增加될 것이고 (4)式에서는 5.6°d. K. H增加될 것이므로

$$C_2 = 88(A - N) / 5.6 \quad (6)$$

$$C_4 = 44N / 5.6 \quad (7)$$

$$C_2 + C_4 = B \quad (8)$$

이 된다. 여기서 A, B는 實測值 이므로 C₂, C₄ 및 N를 計算할 수 있으며 半燒成 Dolomite에 對한 例가 Table 1에 表示되어 있다.

또한 反應次數를 調査하기 爲하여 Fig. 1와 같은 實驗裝置를 使用하였을 때 炭酸水가 充填層內에서 ping flow로 흐른다고 보면 層의 微小體積(dV)內에서 CO₂의 物質收支式은

$$M = (M + dM) + (-r)dV \quad (9)$$

이다⁽⁸⁾.

filter material과 물속의 CO₂의 反應이 一次反應⁽⁹⁾이라 假定하면,

$$dM = [M_0(1-x)] = -M_0 dx \quad (10)$$

$$\text{이므로 } V/F = \frac{1}{k} \ln(1-x) + \text{const.} \quad (11)$$

이 될 것이다.

*¹⁻³嶺南大學校工大 化學科 *⁴嶺南大併設工專 化工科

3. 實 驗

反應機構를 調査하기 爲하여 第1報⁽⁷⁾의 Fig. 4와 同一한 實驗裝置를 使用 하였다. 一定한 遊離 CO_2 濃度の 試料水를 流速을 變化시켜 Column의 底部에서 供給하고 이 實驗裝置에서 가장 適當한 Tap 8번에서 試料를 採取하여 第1報의 方法대로 分析하여 遊離 CO_2 및 結合된 CO_2 의 量을 알고 平衡되는 流速을 決定하

였다. 第1報에서 使用한 國內產 Dolomite, Magnesia Clinker, 및 Colcite(粒徑, 2.7 ϕ mm)를 채운 充填層을 하나의 試料供給源에 並行으로 連結하였으므로 濃度 및 溫度等을 同一條件下에서 實驗할 수 있었다.

또한 물속의 CO_2 와 filter material의 總括反應速度를 表示하는 (11)式을 檢討하고, 反應速度의 溫度에 對한 影響을 調査하기 爲하여 Fig. 1과 같은 實驗裝置를 使用하였다.

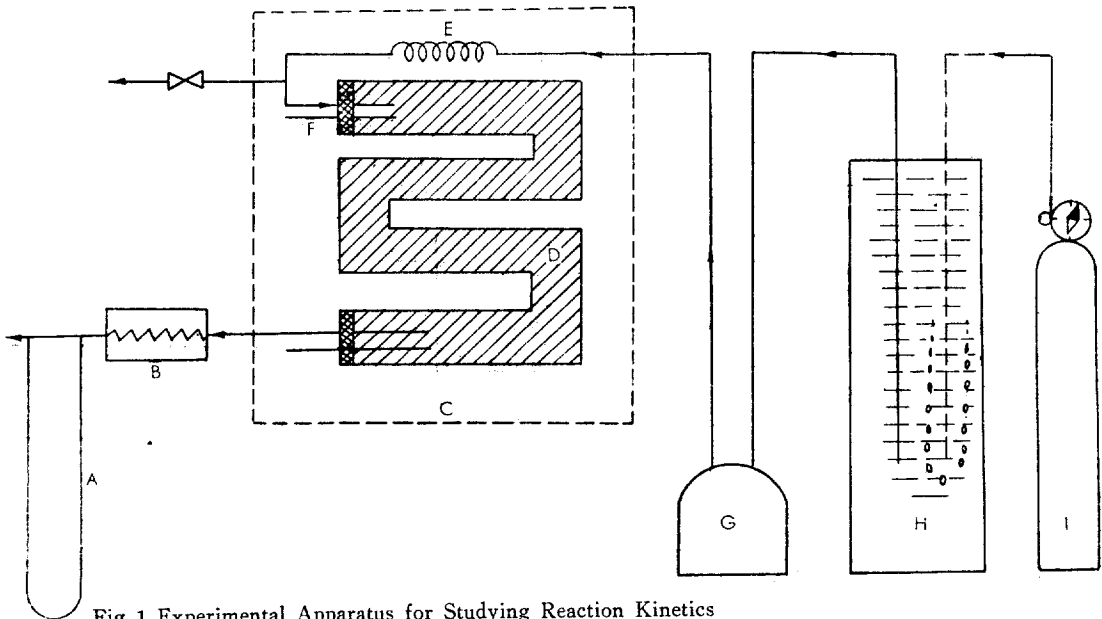


Fig. 1 Experimental Apparatus for Studying Reaction Kinetics

A: Manometer, B: Cooler, C: Thermostat, D: Packed Column, E: Heater, F: Thermometer, G: Pump, H: Water Tank, I: CO_2 Bomb

Water tank에 適當한 濃度の CO_2 를 溶解시키고 恒壓 pump로 炭酸水를 充填層으로 보낼때 必要한 溫度 (12°, 20°, 30°, 40°C)로 調節하기 爲하여 恒溫槽內에 銅管을 넣어 充填層入口의 溫度가 恒溫槽의 溫度와 同一하게 되는지를 調査하였다. 充填層內에는 半燒成의 Dolomite, Magnesia Clinker, 및 Calcite(粒徑, 2.7 ϕ mm)를 充填하였으며 充填層을 나오는 炭酸水를 Cooler로써 冷却後 Sampling하였다. 또 初期濃度を 알기 爲

하여 可能한 限 充填層入口와 가까운 位置에서 試料를 取하였으며 各試料는 0.02N-NaOH 溶液으로 滴定하여 濃度を 알아서 轉化率을 計算하였다.

4. 結果 및 考察

第1報의 實驗裝置인 Fig. 4의 充填層을 통한 試料水 50ml을 取하여 E. D. T. A 및 Alkali로 滴定하여 A, B를 測定하고 式 (6), (7), (8)로 부터 C_2 , C_4 , N을 計算한 例가 Table 1과 같다.

Table 1 Hardness Increase of Equilibrium Water vs. Concentration of Free CO_2 (Half Burned Dolomite)

Free CO_2 (mg/l)	At Equilibrium				Combined CO_2			
	U (m/hr)	A	B	Hardness Increase per mg mole CO_2 /l	From Equ. (6)		From Equ. (7)	
					C_2 (mg/l)	A-N °d. K. H	C_4 (mg/l)	N, °d. K. H
52.8	3.60	2.2	20.1	4.89	5.3	0.34	14.6	1.86
62.1	3.85	2.6	25.4	4.50	10.2	0.65	15.2	1.95
85.0	4.03	3.4	30.5	4.95	7.7	0.50	22.8	2.90
116.0	4.30	4.2	35.0	5.19	3.9	0.25	31.1	3.95

式 (4)에서 CO_2 1mg—mole/l가 反應 할 때 硬度는 5.6°d. K. H 增加하고 式(2)에서는 2.8°d. K. H 增加할 것이다. 半燒成의 Dolomite에 對하여 CO_2 1mg—mole/l 當 硬度增加와 遊離 CO_2 의 濃度を plot 하면 Fig. 2 과 같이 增加된 硬度 2.8° 와 5.6° 사이에서 거의 一定하므로 假定한 式 (2), (4)가 妥當함을 알 수 있다.

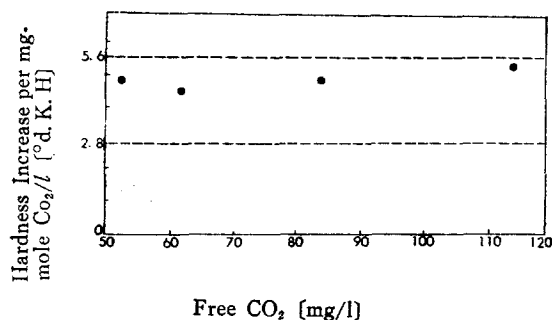


Fig. 2 Hardness Increase of Equilibrium Water vs. Concentration of Free CO_2 (Half-Burned Dolomite)

同一方法으로 Magnesia Clinker와 Calcite에 對하여 考察한 結果 Fig. 3, 4와 같았다. 따라서 Fig. 3, 4에서 Calcite는 式(4)와 같이 물속의 CO_2 1分子와 反應하여 硬度增加가 5.6° , Magnesia Clinker는 式(2)

와 같이 그分子의 CO_2 와 反應하여 硬度가 2.8°d. K. H 增加함을 알 수 있었다.

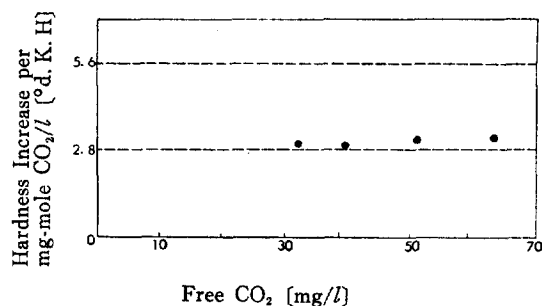


Fig. 3 Hardness Increase of Equilibrium Water vs. Concentration of Free CO_2 (Magnesia Clinker)

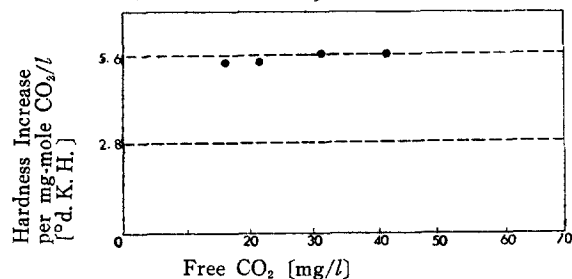


Fig. 4 Hardness Increase of Equilibrium Water vs. Concentration of Free CO_2 (Calcite)

Table 2. V/F vs. (1-X) at Various Temp. (Half Burned Dolomite)

Temp [°C]	12(Co=8.80)*				20(Co=7.50)*				30(Co=13.6)*				40(Co=8.1)*			
	F [ml/ sec]	V/F [sec]	NaOH ml	1-X	F [ml/ sec]	V/F [sec]	NaOH [ml]	1-X	F [ml/ sec]	V/F [sec]	NaOH [ml]	1-X	F [ml/ sec]	V/F [sec]	NaCH [ml]	1-X
1	18.8	59	7.20	0.82	18.5	60	5.40	0.72	18.8	60	8.30	0.61	18.8	60	4.10	0.51
2	17.0	66	7.00	0.79	15.7	71	4.90	0.65	16.6	67	7.90	0.58	15.4	73	3.60	0.44
3	14.5	77	6.65	0.75	12.7	88	4.20	0.56	13.5	83	7.20	0.53	11.5	97	3.20	0.39
4	10.7	105	5.70	0.66	9.8	114	3.70	0.49	8.9	125	5.50	0.40	8.6	130	2.30	0.28
5	7.8	143	4.75	0.54	7.5	149	2.90	0.39	6.5	172	3.90	0.29	6.2	180	1.71	0.21
6	4.1	273	3.40	0.39	5.0	224	2.20	0.29	4.1	273	2.50	0.18	5.0	224	0.80	0.01

*NaOH ml. required for neutralization

또한 Fig. 1을 사용한 實驗에서 反應速度의 流量과 溫度에 對한 影響을 調査한 例가 Table 2에 나타나 있다.

Table 2의 V/F와 $\log(1-X)$ 을 溫度에 따라 plot 한 것이 Fig. 5이다. 同一方法으로 Magnesia Clinker, Calcite를 使用하였을 때의 關係를 Fig. 6에 plot 하였다.

Fig. 5, 6에서 各 filter material에 對한 V/F vs. $\log(1-X)$ 의 plot가 거의 直線이므로 總括速度式은 (11) 式으로 表示될 수 있다고 생각된다. 또한 充填物의 反應性은 Magnesia Clinker, 半燒成 Dolomite, Calcite의 順位이고 Magnesia Clinker가 溫度의 影響이 가장 큰 것을 알 수 있다.

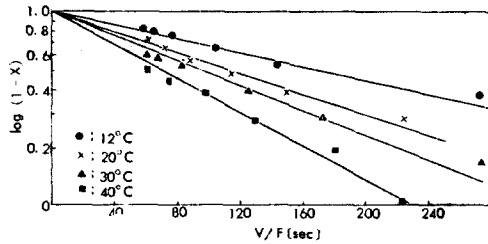


Fig. 5 V/F vs. $\log(1-X)$ (Half Burned Dolomite)

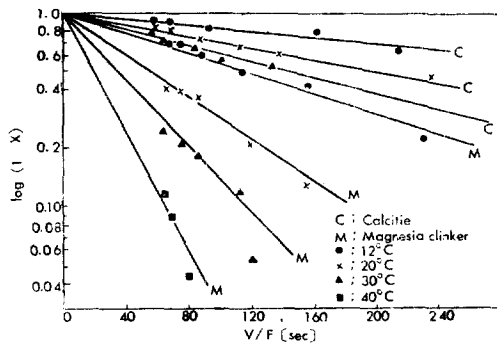


Fig. 6 V/F vs. $\log(1-X)$ (Magnesia Clinker, Calcite)

Fig. 5, 6의 직선의 기울기에서 구한 k 와, 온도와의 관계는 Table 3과 같다.

Table 3. The Effect of Temp. on k Values

Temp. (°C)	k Values ($k \times 10^{-3}$)			
Packing Material	12	20	30	40
Dolomite (Half Burned)	4.07	6.18	7.12	9.93
Magnesia Clinker	5.97	12.30	19.60	34.30
Calcite	1.91	3.27	4.58	—

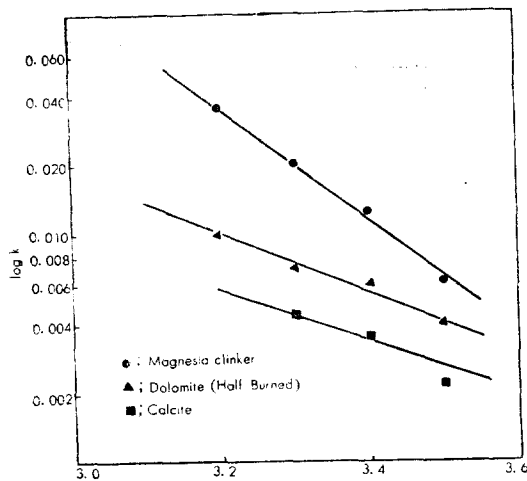
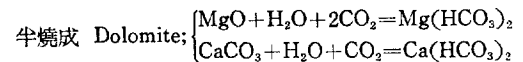
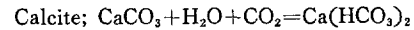
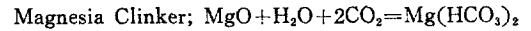


Fig. 7 $\log k$ vs. $1/T$

k 의 온도에 대한 관계를 조사하기 위하여 Fig. 7과 같이 plot하였다. 이 때의活性化 energy는 약 4K Cal/mole이다. 따라서總括的인反應速度는充填物表面과流體本體사이의 CO_2 濃度勾配에依한擴散過程이支配한다고 볼 수 있다.

5. 結 論

① 물속의 CO_2 와 filter material과의反應은 다음과 같다.



② 總括的인反應速度는一次的으로表示됨을알았다.

③ 第1報에서 밝힌바와 같이 filter material의反應性은 Magnesia clinker, 半燒成의 Dolomite, Calcite의順序이다.

記 號

C_2 : Combined CO_2 by equ. (2) [mg/l]

C_4 : Combined CO_2 by equ. (4) [mg/l]

N : Hardness increase by equ. (4) [°d. K. H]

A : Increase of total hardness [°d. K. H]

M : Feed rate of CO_2 supplied into the differential element of reactor volume [mole/sec]

r : Over-all reaction rate [mole/ml · sec]

k : Over-all rate constant [sec^{-1}]

Mo : Feed rate of CO_2 supplied into reactor inlet [mole/sec]

X : Conversion of CO_2 [—]

F : Volumetric flow rate [ml/sec]

引 用 文 獻

- (1) Freier, K., Wasseranalyse Walter De Gruyter und Co., p. 63(1964)
- (2) Die Untersuchung von Wasser 5., Auflage E. Merk AG., p. 63, p. 65
- (3) Hässelbarth, U., G. W. F., 104 S. 506, (1965)
- (4) Oehler, K. E., G. W. F., 106 S. 397, (1965)
- (5) L. Haase, Ges. Ing. 72 H. 718, (1952)
- (6) H. Bärner, K. Reif, Ges. Ing. 72 H. 23/24, (1951)
- (7) 朴元圭, 白性基, 朴永圭, 金大廣; 化學工學 Vol. 7, No. 1 물속의 부식성 CO_2 제거에 관한 연구(1)(1969)
- (8) Levenspiel, Octave, Chemical Reaction Engineering, p. 108, p. 339, John Wiley and Son's Inc. (1962)
- (9) Sontheimer, H., Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie. Heft. 1, S. 115, (1966)