

MHD 水處理方式에 의한 에멀전오일폐수의 處理

金 仁 洙* · 朴 勝 祚**

Emulsified Oily Wastewater Treatment by MHD Water Treatment Device

I. S. Kim · S. C. Park

Key words : Emulsified oily wastewater(乳化油 廢水) Emulsion oil(乳化油) Oil removal(油分除去) Magnetohydrodynamic flow(電磁流體流動) Oil separator(油분리기)

Abstract

Emulsified oily wastewater is generally hard to treat in separating oil and water by conventional separators. In this paper the magnetohydrodynamic water treatment device was used to separate oil from emulsified oily wastewater which contained high conductivity. The emulsified oil removal rates and economic ranges of oil separation at various factors were investigated to confirm the influence of the magnetic field in MHD water treatment device according to the characteristics of emulsion brake. Experimental results proved that the oil removal rates were proportional to Lorentz force which depends on the intensity of magnetic field, conductivity and velocity of wastewater

1. 序 論

産業의 發達에 따른 各種 廢水에 의한 水系的 오염은 하천과 강을 지나 연안해역에 이르기 까지 극심한 오염을 초래하고 있으며 海洋에 투기된 분뇨, 各種 産業廢水, 都市下水, 농수산물 가공폐수, 各種 船舶으로 부터 방출되는 汚廢水와 油類 등이 폐쇄해역에 정체하여 양식장 및 연안어장을 황폐화하며 海岸의 심미적인 가치를 급격히 훼손하고

있는 실정이다. 특히 油類에 의한 海洋의 汚染은 船舶의 좌초나 충돌로 인한 사고와 통상적인 여러 배출원으로 부터 年間 약 200 만톤의 기름이 海洋에 流出되어 海洋環境을 파괴시키고 있으며 그 오염의 정도가 점점 심해지고 있다.¹⁾

현재 오일폐수의 油分分離方法은 重力分離, 浮上分離, 濾過法 吸着材使用方法, 원심분리법, 막분리등이 研究되어 實用化 되었다. 이들중 船舶用 油水分離裝置로 많이 쓰이는 중력분리와 필터 여

* 정회원, 한국해양대학

** 동아대학교 환경공학과

과방식은 油分의 대부분이 浮上油로 존재할 때 유효하다. 그러나 중력 분리방식은 에멀전 미립자를 제거할 수 없으므로 에멀전 폐수의 경우 2차처리가 요구되고 필터 여과방식은 여과재의 종류에 따라 차이가 있으나 유분처리 효율이 높은 반면 濾材가 오일이나 기타 침전물로 막히기 쉬우므로 영구적 사용이 안되고 大用量에 부적합하다.²⁾ 空氣浮上法은 기포의 크기가 500-1000 μ m 정도로 크고 曝氣에 의한 流速이 빨라 에멀전 폐수의 경우 부상 Floc.이 파괴될 위험이 크며 界面活性劑의 사용으로 인한 2차오염이 생긴다. 加壓浮上法은 이 결점을 어느 정도 보완하고 있으나 응집제의 첨가, 설치비 증가 등 경제적 비용이 문제된다.³⁾

MHD(Magnetohydrodynamics) 水處理裝置는 現在 工業用水의 스케일제거와 부식방지용으로 사용되는 것으로 速度를 가진 傳導性流體가 磁場을 직각방향으로 통과할 때 流體속의 電子를 勵氣시켜 流體內部에 電流가 發生하는 이른바 Faraday의 發電原理를 水處理에 應用한 것이다. MHD水處理機를 通過한 處理水 속의 溶存粒子가 極性を 띄게 되어 제타전위의 상승, 표면장력의減少, pH의 상승 및 이온결정물질에 대한 變化등 물의 物理的 性狀이 변하는 것으로 알려져 있다.^{3),4),5)} 그러나 이러한 MHD 水處理機의 부식 및 스케일 방지에 관한 實際的인 效果에 대해서는 오랫동안 논란의 대상이 되어 왔으며 아직 확실한 정설로 내세울 만한 이론은 없으나 주로 구소련을 비롯한 동방블럭에서 착실한 研究가 進行되어 왔다. 미국에서는 1984년 J.F.Grutsch⁶⁾ 등과 Elliot Raisen⁷⁾ 이 MHD 수처리기의 스케일방지 및 부식제거 효과를 실험적으로 證明하였으며 1986년 K.W.Bush⁸⁾ 등도 類似한 研究報告를 통하여 MHD 수처리 장치의 Lorentz 전계발생을 입증하였다. 또한 日本의 坂元⁹⁾ 등도 같은 해에 MHD 수처리 장치의 방식 메카니즘을 유체역학적인 고찰을 통해 체계적으로 분석하였다. MHD 수처리에 관한 國內 研究는 아직 없으나 金¹⁰⁾ 등이 최근 MHD Power generation 에 관한 研究와 MHD 추진 장치의 자기유체유동에 관한 수치해석과 실험결과를 보고하였다. 그에 따르면 직교하는 전장과 자장하에서 해수가 유동하는 사각 MHD Duct 길이방향의 압

력변화를 측정하였는데 그 압력분포는 線形的으로 증가하며 또한 압력구배가 Lorentz 힘의 크기에 비례한다는 것을 實驗과 數值解析으로 立證하였다.

본 연구에서는 MHD수처리기의 이러한 物理的 變化를 에멀전 유분의 제거에 응용하여 에멀전 폐수가 MHD수처리기를 통과하면서 에멀전입자 사이의 제타전위를上昇시키고 입자계면의 전기적 이중층을 壓縮하므로써 에멀전유립을 효과적으로 파괴, 분리시킬 수 있다는 메카니즘을 이용하여 에멀전오일폐수를 처리하기 위한 基本實驗으로서 實施한 반회분식 에멀전유분제거실험의 結果를 比較, 檢討하였다.

2. 理論的인 背景

1). 에멀전의 安定性

廢水中 함유된 油分은 그 형태에 따라 浮上油, 分散油, 乳化油로 나눌 수 있다. 浮上油는 문자 그대로 水面上에 浮遊하는 기름이며 分散油는 油分이 작은 油滴을 이루어 水中에 散在되어 있는 형태로서 이 油滴의 粒徑은 비교적, 크고 장시간 定置하면 浮上하여 浮上油가 된다. 油化油는 水中에 분산된 기름입자의 직경이 0.1 μ m ~ 10 μ m 정도로 매우 작고 중력과 Van der Waals 引力 그리고 반발력이 서로 平衡狀態에 있어 장시간 방치하여도 부상하지 않고 물과 분리되지 않는 기름을 의미한다. 에멀전 입자는 전기적으로 負電荷로 帶電되어 油粒子 사이에 전기적 반발력으로 인해 서로 결합할 수 없고 물의 점성과 平衡狀態로 분산되어 있어서 그 표면이 점차 活化되어 水分자와 화학적 결합을 이루면서 안정화된다.¹¹⁾

에멀전 입자가 서로 가까워지면 그 전기이중층이 무거워지고 입자사이의 반발력 V_R 과 Van der Waals 引力 V_A 에 의한 전체힘은 (1)식과 같이 두 힘의 합력 V_T 로 나타난다.

$$V_T = V_R + V_A \quad (1)$$

반경 a 인 두 球形 油粒子가 最短距離 h_0 에 위치해 있을 때 반발력 포텐셜 $V_R(\xi)$ 는 다음과 같다.

$$V_R(\xi) = 4.62 \times 10^{-6} \frac{2\phi_d^2}{Z^2} \exp(-\kappa a \xi) \quad (\xi = 2h_n/a) \quad (2)$$

2) 電解質 濃度가 낮고 粒徑이 작을 때 ($\kappa a \ll 1$)

$$V_R(\xi) = \frac{\alpha \epsilon a \phi_d^2}{\xi + 2} \exp(-\kappa a \xi) \quad (3)$$

여기에서

κa : 확산이 중층내의 곡률의 척도

Z : 이온의 원자가

α : 상수

(2), (3)식으로부터 粒子間의 距離가 멀어짐에 따라 $V_R(\xi)$ 는 指數函數의 形式으로 低下되며 그 低下率은 이온강도 κ 를 크게 할수록 급격하게 된다. 전위 포텐셜 ϕ 는 표면전위 ϕ_d 에 비례하므로 $V_R(\xi)$ 은 ϕ_d 의 2승에 비례함을 알 수 있다. 두개의 粒子間에 발생하는 引力포텐셜 $V_A(\xi)$ 은 Hamaker의 식으로부터 다음과 같이 表示된다.

$$V_A(\xi) = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{\xi(\xi+4)} + \frac{2}{(\xi+2)^2} + 12n \frac{\xi(\xi+4)}{(\xi+2)^2} \right] \quad (4)$$

$$V_A = -\frac{A}{12} \xi \quad (\xi < 1 \text{ 일 경우}) \quad (5)$$

여기서

A : Van der Waals - Hamaker 정수 (10^{-12} erg)

콜로이드 粒子의 安定性에 주로 관계되는 因子는 ξ -전위인데 이것은 콜로이드 粒子가 운동할 때 고정이온층 外部의 擴散層에서 剪斷面 즉, 粒子와 함께 追從하는 면에서의 電位를 말한다. 疏水性 콜로이드의 경우 일반적인 電氣 二重層의 이론이 적용되며 고정이온층과 확산이온층의 이온부호는 일정하지 않고 유동적이다. 콜로이드가 안정 상태로 있다는 것은 溶液部의 電位에 비해 粒子表面 電位の 절대값이 크다는 것이다. 親水性 콜로이드의 경우 단백질입자와 같이 粒子表面에 $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ 와 같은 基를 가지고 있어서 粒子와 운동을 함께하는 附着水에 싸여 있다. 주위의 PH가 변화하면 $COOH \leftrightarrow COO^-$, $NH_2 \leftrightarrow NH_3^+$ 와 같은 이온화가 일어나 等電點에 가까울수록 응집이

활발해진다. 이때의 ξ -電位는 附着水와 外側벌크와의 境界點의 전위에 해당한다. 일반적으로 ξ -電位の 크기는 다음 식과 같이 정의된다.^{11,12)}

$$\xi = 4\pi\delta q / \epsilon \quad (6)$$

여기에서

q : 粒子上의 荷電(입자와 용액부 사이의 電荷 量의 差)

δ : 電荷量의 差가 有效한 입자를 둘러싼 층의 두께

ϵ : 媒質의 誘電常數

콜로이드는 그 입자가 작기 때문에 브라운 운동에 의해 입자간 인력이 발생하며 따라서 온도의 증가와 더불어 응집이 활발해진다. 응집제를 투여하는 목적은 콜로이드의 반발력을 감소시키기 위함이며 콜로이드입자의 ξ -電位는 1차전하가 0이고 二重層이 존재하지 않는 等電點까지 PH를 조정하거나 반대전하의 이온이나 콜로이드를 가해주면 감소된다.¹³⁾ 等電點의 安定性을 파괴하는 방법은 일반적으로 다음 4가지로 요약될 수 있다.

- 1) 擴散 二重層의 압축
- 2) 이온 흡착에 의한 電荷의 중화
- 3) 有機高分子에 의한 입자의 브릿지 결합
- 4) 응집제에 의한 입자의 捕集

2) MHD의 基本 理論

MHD 水處理裝置의 磁場을 通過하는 電導性流體에 여기되는 전체 전기장벡터 $\vec{E}t$ 는 (7) 식과 같이 구해진다.⁷⁾

$$\vec{E}t = \vec{E}s + \vec{E} = \vec{E}_s + (\vec{V} \times \vec{B}) \quad (7)$$

여기에서

\vec{E} : 유체의 흐름에 의해 발생한 전기장벡터

$\vec{E}s$: 유체가 정지했을 때의 정전기장벡터

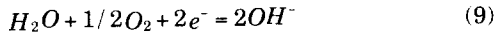
\vec{V} : 유속

\vec{B} : 자장벡터

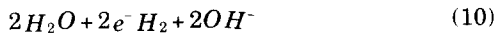
또한 두 전극 간에 유기되는 전압 e_t 는 정전압 e_s , 전극간의 거리 L 이라 할 때 다음 식과 같이 유도된다.

$$e_t = e_s + (EL) = e_s + [(\vec{V} \times \vec{B})] \quad (8)$$

(8) 식에서 L과 es 가 고정 되면 et 는 유체의 유속 V와 자장강도 B에 의해 결정된다. MHD 수처리기를 일정속도로 통과하는 물 내부에는 이러한 Lorentz電界의 작용으로 음극영역에서 다음과 같은 반쪽전지반응(Half cell effect)이 일어나게 된다.



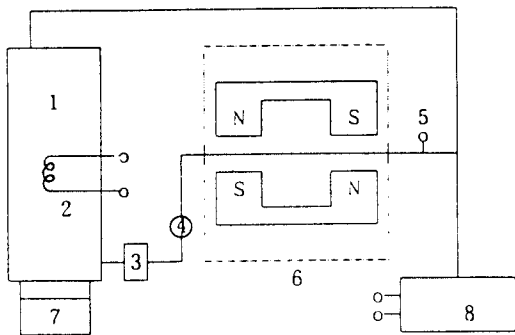
혹은



3. 實 驗

1) 實驗裝置

본 연구에 使用된 실험장치는 Fig.1, Fig. 2에서와 같이 시료저장탱크와 처리수탱크 사이에 일련의 배관으로 연결된 磁氣水處理裝置로 구성된다. 磁場의 외란을 최소화 하기 위해서 배관은 PVC와 고무를 사용하였고 금속이 필요한 부분은 황동 또는 동의 비철금속을 사용하였다. 각 장치의 제원은 Table 1과 같다.



- 1 : oily water Storage tank
- 2 : Heater
- 3 : variable delivery pump
- 4 : flow meter
- 5 : thermometer
- 6 : MHD unit
- 7 : magnetic stirrer
- 8 : oil monitoring system

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

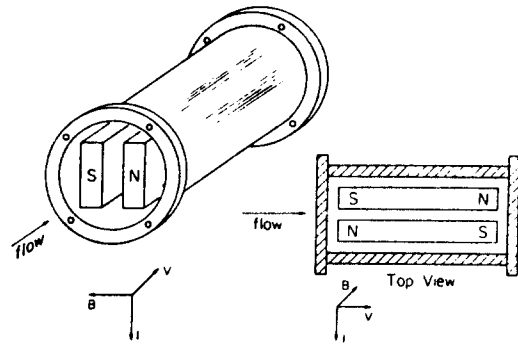


Fig.2 Schematic diagram of MHD water treatment device used in this study

Table .1 Specifications of experimental apparatus

처리수탱크 : 500 × 500 × 500 (mm), PVC
시료 저장탱크 : 500 × 500 × 500(mm), PVC
Magnetic stirrer : Sanyo electric Co. temperature control(0 - 100 ℃)
Flow meter : KOBENHAVN(VLC) 0.01 - 1000Liter
Thermometer : 0 - 100 ℃ NIREX 봉상온도계
Pressuer Gauge : NIREX TEMRESS DENMARK 0 - 5Kg/cm ²
MHD water treatment device : Hydro - Unit, Hydrodynamics Co. 5800 gauss, 2" Dia. × 350mm Length, 4 poles
Oil monitoring system : Sasakura Bobcock OSM - 1 (0 - 100 ppm)

2) 試料의 製造

本 研究에 使用된 試料는 空氣壓縮機 드레인페수를 壓縮空氣 탱크에서 채집하여 24시간 이상 靜置한 뒤 浮上油를 제거하고 여과지로 여과시킨 에멀전 폐수를 시료 원액으로 사용하였다. 이 원액은 2500ppm의 油分을 함유하고 있으며 이것을 증류

Table. 2 Specification of Caltex RPM Delo 1000

SAE 等級	30
引火點, F(℃)	455(235)
比重,	0.898
流動點, F(℃)	0(18)
粘度	
粘度指數(ASTM D2270)	107
cSt 40 ℃	105.9
色, ASTM 3.0	
cSt 100 ℃	12.26
T.B.N	12

수와 NaCl 을 첨가하여 원하는 유분농도와 전기 전도도를 갖도록 시료를 제조하였다. 試料의 油分은 Caltex RPM Delo 1000 Engine System Oil이며 이것의 사양을 Table 2에 표시하였다.

3) 分析方法

(1) 電氣傳導度 測定

시료의 電氣傳導度 測定은 시료 100ml 를 Gallic acid 와 NaOH로 중화한 다음 온도보정방식의 Bridge conductivity meter(ECOLAB Conductivity Bridge Model 1033)를 사용하여 측정하였다. 이때 사용 Cell은 高低傳導度用의 두種類를 사용하여 측정범위 0 ~ 10mΩ⁻¹/cm 에서 측정하고 범위를 초과하는 것은 증류수를 희석하여 측정하였다.

(2) 油分濃度の 測定

시료의 油分濃度는 Sasakura Bobcock社의 Oil monitoring system OSM · 1을 사용하였다. 이것은 적외선 산란광측정방식으로 에멀전유분의 경우 그 오차는 5% 이내였다. 처리수의 에멀전유분 농도는 처리수 100ml를 24 시간 침전시키고 유리섬유지로 여과하여 부상유를 제거한 후 에멀전의 농도를 測定하였다.

(3) COD, SS 測定

본 研究에 使用된 有機物濃度 分析方法은 염분의 影響을 고려하여 環境汚染公定試驗法中 海水의 분석방법을 사용하였다.^{13,14)}

4) 실험방법

본 연구의 實驗은 Fig.1. 裝置를 使用하여 20L의 試料를 시료저장탱크에서 MHD 수처리장치를 거쳐 다시 시료저장탱크로 循環시키면서 그때의 流量(MHD를 지나는 流體의 流速) 유분농도, 처리시간, 전기전도도, 및 pH에 따른 에멀전유분제거율을 定量的으로 비교, 분석하는 반회분식 실험으로 실시하였다.

4. 結果 및 考察

1) 電氣傳導度에 따른 油分除去

電氣傳導度에 따른 에멀전유분의 除去效率을 고찰하기 위해 油分濃度 200ppm의 시료를 전기 전도도를 변화시켜가며 3m/sec의 流速으로 實驗裝置를 통과시킨 결과 Fig.3과 같이 나타났다. 여기에서 에멀전의 제거율은 電氣傳導度에 비례하여 比較的 線形的으로 증가하였다. 특히 電氣傳導度가 8Ω⁻¹m/cm에서 1분 이내에 90% 이상의 유분 제거성능을 나타내었다. Fig.4 는 처리시간 1분일 때 각 電氣傳導度에서의 에멀전유분제거율을 나

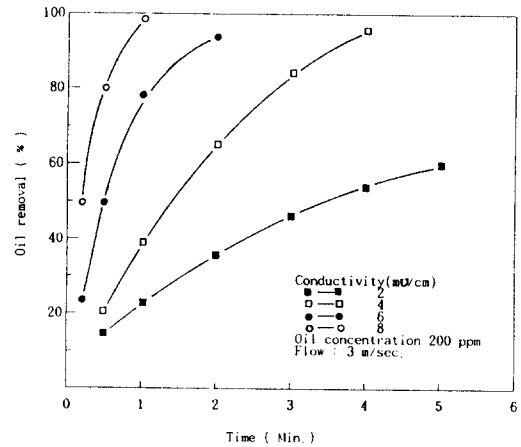


Fig. 3 Oil removal vs HRT at various conductivities

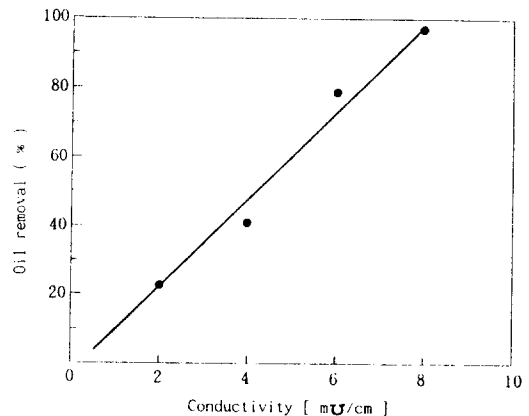


Fig. 4 Oil removal vs conductivity

타내고 있는데 그림과 같이 직선으로 나타나는 것으로 미루어 에멀전제거율이 (8)식에서의 Lorentz 전기장의 세기에 비례함을 알 수 있었다.

2) 流速에 따른 油分除去率의 變化

유속의 변화에 따른 에멀전유분제거율을 고찰하기 위해서 200ppm의 유분농도와 8mΩ⁻¹/cm의 電氣傳導도를 가진 시료를 여러 유속에서 MHD 水處理裝置에 통과시켜 Fig.5, Fig.6과 같이 그 결과를 나타내었다. 磁極사이의 流速은 Lorentz 전계의 亂流때문에 測定할 수 없었으며 管内의 流速을 측정하여 이를 斷面積의 比率로 환산한 것을 磁

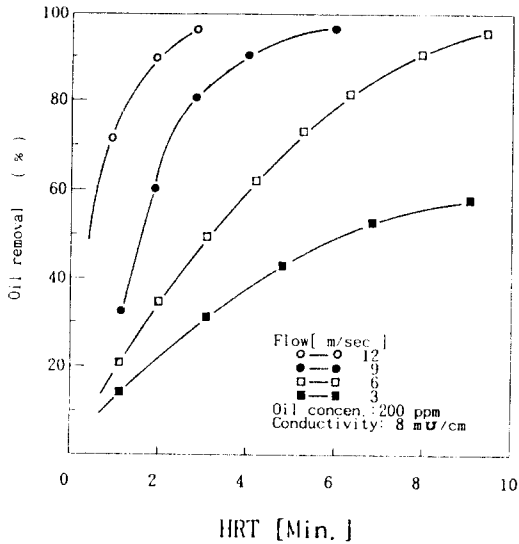


Fig. 5 Oil removal vs HRT at various flow speed

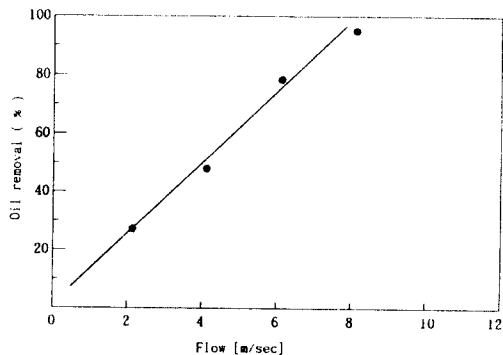


Fig. 6 Relationship between oil removal and flow speed

極사이의 流速으로 취하였다. 그림에서와 같이 유속이 빠를수록 에멀전제거율이 좋았으며 그 이유는 처리수 내부에 유기되는 기전력이 크게 되어 에멀전 입자의 전기적이중층을 효과적으로 압축할 수 있기 때문으로 추측된다. Fig.6은 각 유속에서 처리시간 1분 일 때의 에멀전유분제거율로서 그 변화는 직선으로 나타나 에멀전유분제거율과 流速이 서로 일차함수적 관계에 있음을 나타내고 있다.

3) 에멀전농도에 따른 油分除去率의 變化

에멀전유분농도에 따른 除去率을 考察하기 위해서 일정한 유속(12m/sec)과 전기전도도(8mΩ⁻¹/cm)에서 에멀전유분농도를 변화시켜가며 실험한 결과를 Fig.7, Fig.8 과 같이 정리하였다. 그림에서 농도가 높을수록 그 제거율은 점진적으로 감소하였으며 Fig.8에서와 같이 거의 직선적으로 변화하였다. 또한 처리수의 여과시험결과 처리수의 에멀전 입자가 파괴되어 유분이 미세한 분산유로 존재함을 알 수 있었다.

4) COD와 SS의 除去

유분농도 400ppm인 시료의 COD와 SS 농도는 각각 260mg/l 와 140mg/l 였으며 이것을 여러 電

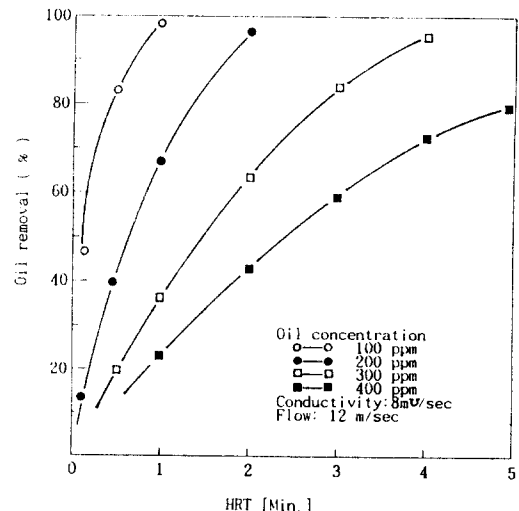


Fig. 7 Oil removal vs HRT at various oil concentrations

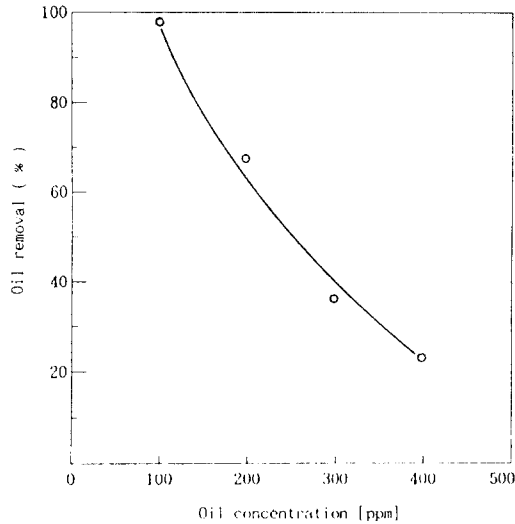


Fig. 8 Oil removal vs oil concentration at constant flow

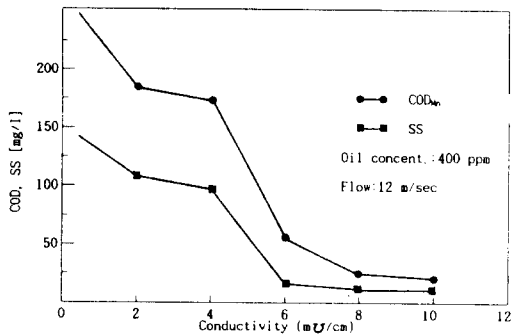


Fig. 9 Relationship between COD_{Mn} & SS removal and conductivity

氣傳導度에서 1 분간 實驗하여 COD와 SS 제거량을 측정 한 결과는 Fig.9와 같다. 시료중의 유기물의 제거는 에멀전유분의 제거와 (9), (10) 식에서 발생한 OH Radical의 強力한 酸化力에 기인된다고 추측된다. OH Radical의 발생에 관해서는 일반 폐수처리문제와 결부시켜 차후 더 많은 연구가 필요하다고 사료된다.

5) pH의 變化

유분농도 400ppm 電氣傳導度 8mΩ⁻¹/cm인 시료를 12m/sec의 流速으로 처리하였을 때 시간에 따른 처리수의 pH 변화를 측정하였다. Fig.10에서와 같이 처리시간 50분 까지 pH 6.8에서 pH 7.

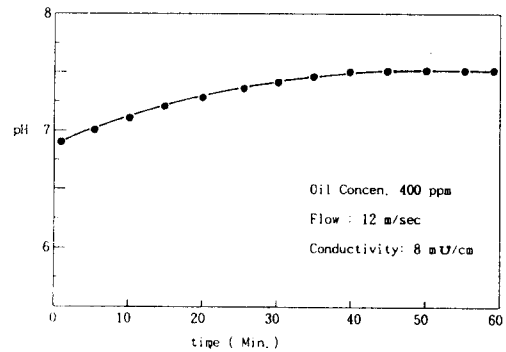


Fig. 10 Relationship between pH and HRT

5로 증가하였다. 이와 같은 pH의 증가원인은 (9), (10)식에서의 OH 기의 증가와 펌프의 回轉에 의한 脫가스작용으로 시료중의 CO₂가 증발되었기 때문으로 추측된다.

5. 結 論

MHD 방식 水處理裝置에서 發生하는 Lorentz 電界를 에멀전유분의 除去에 應用하기 위하여 電氣傳導도와 流速 및 油分濃도를 因子로 하여 半回分式으로 實驗한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 油分除去率は 電氣傳導도와 流速의 증가에 따라 直線的으로 增加하였으며 電氣傳導度 8mΩ⁻¹/cm 유속 12m/sec일때 반응시간 1분에서 油分濃度 400 ppm의 시료의 에멀전 유분을 90% 이상 제거할 수 있었다.
2. 油分濃度の 增加에 따라 에멀전유분제거율은 線形的으로 減少하였다.
3. 처리수의 COD와 SS는 油分除去와 電極反應에 의해 一定流速과 濃度에서 電氣傳導도가 8[mΩ⁻¹/cm] 이상 일때 90% 이상 除去되었으며 pH는 약간 상승되었다.

6. 참고문헌

- 1) 金煥起, 裴士星, "浮上法에 依한 水中 油分의 除去에 關한 研究," 大韓環境工學會誌, 第3卷 1號, (1981).

- 2) 박승조, 김인수, "전기화학적 방법에 의한 에멀전유분의 제거" 대한환경공학회지 14.4, (1992).
- 3) 李東勳, 楡明辰, "프리코트濾過法에 의한 에멀전狀油分除去에 관한 研究," 大韓環境工學會誌, 第5卷 2號, (1983).
- 4) 久保田昌治, "新しい 水の科學と利用技術", Science Forum, p. 177 - 182, (1986)
- 5) K.W.Bush et al, "Study of a water treatment device that uses magnetic fields" NACE, Vol. 42. 4, (1986).
- 6) J.F.Grutch and J.W.McClintock, "Corrosion and deposit control in alkaline cooling water using magnetic water treatment at Amoco's Largest Refinery", Corrosion 84, NACE, (1984).
- 7) Elliot Raisen, "The control of scale and corrosion in water systems using magnetic fields", Corrosion 84, NACE, (1984).
- 8) K.W.Bush, et al, "Laboratory studies involving magnetic water treatment device", NACE, (1985).
- 9) 坂元正義, "物理的 水處理方法의 原理", Bell 教育 System seminar Ref., (1986).
- 10) 김윤식 노창주 공영경 이성근, "MHD 추진장치내의 자기유동에 관한 실험적 연구" 한국박용기관학회지 Vol. 17 No. 3 (1993)
- 11) 北原文雄, "界面電氣現象," 共立出版株式會社, 1972, p. 51 - 54.
- 12) M.J.Sparnaay, "The Electrical Double Layer," Pergamon Press, p. 7, 57, 148. (1972)
- 13) "Standard Method for the examination of water and wastewater" 16th edition,(1985).
- 14) 환경처 "환경오염공정시험법", (1988)
- 15) Linvil G.Rich, "Environmental System Engineering," McGraw - Hill, p. 61 - 67(1973)