

전기화학적 처리장치에 의한 유화된 선저폐수의 처리에 관한 연구

권기생⁽¹⁾, 정해종⁽¹⁾, 이병헌⁽²⁾

A study on treatment of emulsified oil waste water in vessels by electrochemical treatment system

by

K. S. Kwon⁽¹⁾, H. J. Jeong⁽¹⁾ and B. H. Lee⁽²⁾

요 약

본 연구에서는 선저폐수 중에 유화된 상태의 유분이 존재할 경우엔 기존의 유처리 분리장치에 의해 선박의 배출허용기준치를 만족하는데 어려움이 있는 것을 감안하여 기존의 유처리 분리시스템에 전기화학적 처리장치를 추가하는 방안을 검토하고자한다. 이를 위해 실험실 규모의 전기화학적 처리장치를 설계·제작하여 각종 변수인 수력학적 체류시간, 전류밀도, 양극과 음극간의 간격 등을 변화시키며 유화유 폐수중의 유분 제거성능실험을 실시하였으며, 유화된 선저폐수 중의 유분 제거성능실험을 수행하였다. 본 실험결과 전기화학적 처리장치에 의해 유화유 폐수를 효과적으로 처리할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

Abstract

Discharging untreated bilge to the ocean is a cause of marine pollution. In general, bilge water contains free and/or emulsified forms of oil. Free form of oil can easily be separated by gravimetric flotation and/or proper filtration processes. However, those simple physicochemical processes could not separate emulsified oil without adding proper chemicals. Electrolytic flotation is one of promising technologies able to fulfill the effluent standard requirement, which is below 15 ppm of oil content. In this research, Electrochemical process consisting of electrochemical flotation basin was studied for the treatment of emulsified oil. In order to estimate, the effectiveness of oil separation equipment influent concentration of oil and HRT(Hydraulic retention time) were considered. Also, lab-scale electrochemical process was designed and operated in the condition of various HRT, current density, and electrode gap. Through the research, following results were obtained. From the experiment of bench scale electrochemical treatment process, it was demonstrated that the emulsified oil was treated effectively and the removal efficiency of emulsified oil from wastewater was increased with HRT and current density.

(1) 정회원, 한국해양수산연수원, kstec@korea.com

(2) 부경대학교 환경공학과

Keywords: Emulsified oil waste water(유화된 선저폐수), Electrochemical treatment system(전기화학적 처리장치), Hydraulic retention time(HRT, 수력학적 체류시간), Current density(전류밀도), Electrode gap(양극과 음극간의 간격).

1. 서 론

유화된 폐수의 유분을 분리하는 방법으로는 공기부상법 및 가압부상법과 같은 부상분리법과 흡착여과법, 응집제주입법 및 전기화학적 처리법 등이 널리 적용되고 있다(石川正[1975]; 安部圭司 et al.,[1987]; Mendia, L.[1982]). 그러나 공기부상법과 가압부상법은 부상에 필요한 넓은 면적의 부상용 탱크가 요구되므로 협소한 공간에 효과적인 배치를 해야 할 경우엔 부적합하며, 흡착여과법은 주기적인 흡착제의 교체 및 사용된 흡착제의 폐기 등의 문제가 따른다. 안정하게 유화된 기름을 분산 파괴시키기 위하여 황산알루미늄이나 철염 등과 같은 응집제를 주입하여 처리하는 약품 응집침전법도 최적의 약품주입량 결정의 어려움, 분리장치의 필요성 등으로 말미암아 선박의 운항 중에는 관리 및 운전이 어렵다. 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방법으로 전기화학적 방법을 고려할 수 있다. 유화된 유분을 처리하기 위한 전기화학적 처리방법은 전해반응으로 발생되는 기체에 의한 유분의 부상에 따른 전해부상(Electrolytic flotation)법과 양극에서 용해된 금속 양이온의 수산화 침전물에 의해 흡착 제거되는 전기응집(Electrocoagulation)법으로 나눌 수 있다(Snyder and willihnganz [1976]). 전해응집법은 양극을 알루미늄과 같은 가용성전극을 사용하여 Al^{3+} 이온이 용출되어 나오면 에틸렌을 파괴하고, 응집제로써의 역할을 하는 알루미늄수산화물을 형성하여 응집제로서 역할로 유입자를 포집하여 침전 또는 부상분리하는 방법이 있다. 이러한 전해응집법은 플록(Floc) 형성으로 슬러지가 많이 발생하고, 슬러지의 고액분리가 잘 되지 않아 슬러지 처리에 많은 문제가 야기된다(이병헌 등[1994]).

전해부상(Electrolytic flotation)법은 전해반응시 양극반응에서 생성된 산소기포 또는 염소기포와 음극반응에서 생성된 수소기포가 소수성기

를 갖는 유분을 부착한 후 상승되어 제거되는 방법으로서 공기부상법이나 가압부상법과 유사하나 소형의 장치를 이용하여 현장에서 간편하게 적용할 수 있다는 장점을 갖고 있다.

본 연구에서는 선저폐수 중에 유화된 상태의 유분이 존재할 경우엔 기존의 유처리 분리장치에 의해 선박의 배출허용기준치를 만족하는데 어려움이 있는 것을 감안하여 기존의 유처리 분리시스템에 전기화학적 처리장치를 추가하는 방안을 검토하고자한다. 이를 위해 실험실 규모의 전기화학적 처리장치를 설계·제작하여 각종 변수인 수력학적 체류시간, 전류밀도, 양극과 음극간의 간격을 변화시키며 유화유 폐수중의 유분 제거성능실험을 실시하였으며, 실험으로부터 결과를 향후 실제 선저폐수의 유분 제거시스템에 적용하고자한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

유화된 폐수 중의 유분제거를 위한 전기화학적 처리 시스템의 구성은 Fig. 1과 같다.

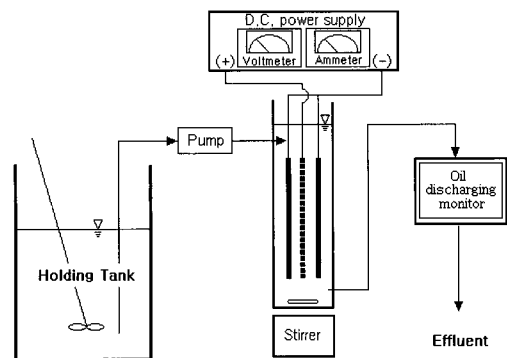


Fig. 1 Schematic diagram for electrochemical treatment system of emulsified oil waste water.

본 시스템은 유화유 폐수 저장탱크, 펌프, 전기화학 처리탱크, 유분 농도계 및 전원공급장치로 구성되어 있다. 유화된 폐수 저장탱크는 50L 용량의 원통형 플라스틱 재질을 사용하였고, 유화된 폐수중의 유분 농도를 균일하게 유지하기 위해 교반기를 사용하여 혼합하였다. 전기화학적 처리탱크는 아크릴을 이용하여 전체용적 3.1L중 유효체적이 2.5L가 되게 유입구 위치를 조절하였다.

유화된 폐수 저장탱크로부터 전기화학적 처리탱크로의 폐수유입은 정량펌프를 사용하여 하향류(Down flow)가 처리탱크의 상단에서 유입수를 공급하여 반응탱크의 중앙부에 설치한 양극과 양방향의 음극 사이와 용기의 내부공간을 저항 없이 통과하도록 하였으며, 유량은 반응시간 별로 조절하였다. 유량조절은 정량펌프의 회전수를 조절하는 방법으로 하였다.

배출수의 출구는 입구측의 반대방향 하부에 설치하였다. 처리탱크에서 폐수를 원만하게 혼합하기 위하여 자석교반기를 이용하였다. 전류공급은 직류전원공급장치(30V, 30A)를 사용하여 인위적으로 전압을 조절한 후 필요한 전류밀도에 따른 전류를 공급하였다.

전기화학적 처리에 사용된 각 극판의 규격은 음극은 스테인리스 스틸판(30cm H × 10cm W)을 사용하였으며, 양극은 염소가스 발생으로 유발되는 극판부식을 방지하기 위해 티타늄(Ti) 망에 이산화이리듐(IrO₂)을 전착한 불용성 극판(Dimensionally Stable Anode, DSA)으로 하였다.

2개의 음극판은 양극을 중심으로 마주보게 설치하고, 전극간격에 따른 전기분해 특성을 조사하기 위해 양극과 음극판의 간격을 5mm, 10mm, 15mm, 20mm와 25mm까지의 간격으로 조절하도록 하였으며, 5mm 간격으로 변화시킬 수 있도록 반응탱크 측면에 1mm의 홈을 파서 제작하였다.

실험에 사용한 유화유는 부산 광안리 남천동 해변의 해수와 선박에서 사용하고 있는 주기판의 내부유와 국가에서 형식 승인한 유화제를 사용하여 유화된 폐수를 조제한 후 체류시간, 전극간격, 전류밀도 등의 운전조건에 따라 실험하였다.

2.2 실험방법

전기화학적 방법에 의한 유화유 처리실험은 운전인자나 운전조건에 따른 처리특성과 각 인자에 따른 기초실험을 하였다. 본 실험에 사용된 운전인자와 조건은 Table 1과 같다.

Table 1 Operating parameters and conditions for electrochemical treatment system.

Operating parameter	Conditions
HRT(min)	5, 10, 20, 30
Superficial current density (A/dm ²)	0.5, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12
Distance between electrodes (mm)	5, 10, 15, 20

전류밀도는 직류전원공급장치(D.C power supply)의 전압 및 전류계를 이용하여 직류를 0V에서 30V 사이의 전압을 공급토록 조절하였으며, 전류는 0A에서 28A까지 순차적으로 상승시키면서 조절하였다. 이상과 같이 전압계와 전류계를 이용하여 단위 면적당 전류를 0A/dm²에서 6A/dm²까지 상승시키며 실험하였다. 체류시간은 5분, 10분, 15분, 20분 및 25분 순으로 증가시키며 실험하였으며 사용한 펌프는 가변회전축 정형펌프를 이용하여 공급유량을 조절하였다. 실험에 영향을 줄 수 있는 외부적인 조건을 확인하기 위하여 최대 측정온도가 120℃인 막대 온도계를 이용하여 대기온도와 시료수의 온도 및 반응탱크의 온도를 측정하였다.

유분의 농도를 측정하는 방법으로는 미국정부의 형식승인(United State Coast Guard approved)된 유분농도계를 작동하여 배출수 중의 유분농도를 측정하였다. 배출수 중의 유분농도를 확인하기 위하여 순간 유출유 중의 유분농도는 적외선광도법에 의한 적외선의 굴절로 조사된 적외선 반사각의 변환에 의한 값을 연산하여 유분의 농도를 연속적으로 측정하는 원리의 유분농도계를 사용하였다. 사용한 유분농도계는 유입수의 농도 측정 한계가 190mg/L 이하이고, 15mg/L 이하가 될 경우는 정상 운전시는 초록색의 램프가 발광하나 15mg/L 초과될 경우는 적색의 경고등(Alarm lamp)이 발광한다. 유분농도계의 오차를 막기 위하여 실험을 시작하기 전에 증류수로 반응탱크와 공급펌프 및 연결호스를 모두 세정순환(Flushing) 후 청수를 순환시켜 0점 조정

(Zero adjust)으로 자체수정(Calibration)한 후 시료수를 통과시켜 현재 시료수 중의 유화된 물(Emulsified water) 중에 함유된 유분의 농도를 측정하였다.

2.3 분석방법

전기화학적 처리 전후의 인공 유화유의 수질분석은 전류, 전압, pH, 온도 및 기름 농도를 측정하였으며 분석방법은 Table 2와 같다.

Table 2 Analytical methods and instruments.

Item	Method and Instrument
Temperature	Bar thermometer
Ampere	Ampere meter
Voltage	Volt meter
Oil content(mg/L)	Oil content meter

전기분해장치를 시운전하기 위하여 직류전원 공급장치에 부착된 전원을 “On” 시킨 후 약 15분 동안 준비(Warming)시키고, 배출수중의 유분 농도를 정확하게 측정하기 위한 예비조작으로 유화유 공급펌프 출구에서 반응탱크를 거치지 않고 직접 유분농도계(Oil discharging alarm and monitor)에 증류수와 청수를 공급하여 1차 세정하고 “0”점 조정한다. “0”점 조정이 끝나고 나면 인공 유화유의 유입수의 농도를 측정한다. 측정 방법은 원수를 직접 분석기 출구로 유입시켜 유분농도가 고정(Set up)되는 시간을 기다려 유분농도를 확인한다. 만약 유분농도가 200mg/L 이상이 되면 유화유를 희석시켜 유분농도계 지시치 이하인 200mg/L 전후가 되도록 조절한다.

원 폐수의 수력학적 체류시간(HRT)을 확인하기 위하여 2,000mL되는 플라스틱 용기에 배출수를 계량하여 일정량이 유입 및 유출시 소요되는 시간을 측정한다. 즉 이러한 절차로 유화유가 반응탱크에 머무는 시간이 정해지면 원 유화유를 유입시키고 반응탱크로부터 전기화학적 반응에 의해 유분이 제거된 배출수를 유분농도계측장치를 통과시켜 순간순간의 유분농도를 확인 기록한다. 유분의 계측방법으로 최초 유분농도에서 배출 규정치인 15mg/L 이하로 떨어지는데 소요되는 시간을 확인한다. 먼저 유입유화유의 농도

가 200mg/L에서 100mg/L까지 유분이 제거되는 시간을 측정하고 그 이후 100mg/L에서 50mg/L 이후 15mg/L까지 소요되는 시간을 확인한다.

전기화학적 방법에 의해 유화유 폐수 중의 유분은 두 가지 메카니즘(mechanism)에 의해 부상이 예상된다. 첫째는 전기분해과정에서 생성된 기포, 즉 양극에서 생성된 염소기포와 산소기포 그리고 음극에서 생성된 수소기포에 의해 부상된 유분이고, 둘째는 음극주변에서 생성된 Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ 등의 침전물에 의해 유분이 응집된 후 음극판에 부착하거나 침전 및 부상된 유분으로 구분할 수 있다. 또한 부상된 유분 중 일부 가스 상태로 휘발된 유분도 고려할 수 있다.

유화유의 처리과정의 제거 전·후의 물질수지를 확인하기 위한 실험은 예비실험에서 나타난 방류수 기준을 만족할 수 있는 각 조건을 선택하였으며 각각의 실험조건은 Table 3과 같다.

Table 3 Various condition for the confirmation removal process.

Items	Estimate value	Remark
Current density	4A/dm ²	24 Ampere
Electrode size	10 × 30cm	Anode 1 sheet Cathode 2 sheet
Electrode gap	10mm	Best condition
Temperature(Air)	25℃	
S.W temperature	20℃	
Oil content (Before)	90mg/L	Government approved
Oil content (After)	6mg/L	Government approved

3. 결과 및 고찰

3.1 분해전압

해수 및 인공 유화유와 선박에서 발생한 에멀전화된 빌지의 전류와 전압과의 상관관계를 확인하기 위하여 실험한 결과는 Fig. 2와 같다. 본 실험조건으로 체류시간 20분에서 전극판의 면적은 30×10cm의 전극판을 사용하였으며, 극판 간

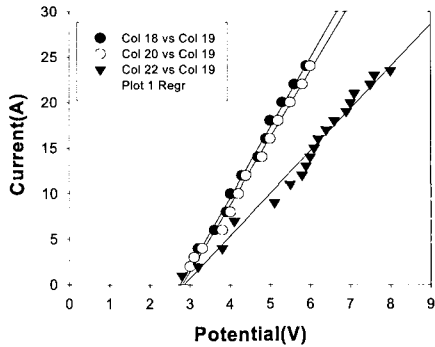


Fig. 2 Current versus voltage for the sea water, synthetic emulsified oil waste water and emulsified oil bilge.

격은 10mm, 대기온도는 20℃, 실험수의 온도는 17℃로 유지하였다. 전류는 1~24A로 변화를 주어 그 전류에 따른 전압을 도식화하였다.

본 실험에서 나타난 해수와 인공 유화유의 경우 거의 동일한 전류-전압곡선 분포를 보였으나, 실제 유화유의 경우 동일전류에서 높은 전압을 보여 해수보다 전기저항이 높게 나타났다. 이는 실제 선박의 유화유의 경우 냉각수로 해수를 주로 사용하지만 청수 냉각수 등으로 인해 해수에 함유된 전해질이 희석된 것으로 판단된다.

해수를 이용한 인공 유화유 및 실제선박의 유화유의 경우 X 절편 값이 약 2.75V로 전기분해가 일어나는 분해전압 값은 동일한 것으로 나타났다. 실제 선박폐수의 전류량을 20A에서 해수보다는 높은 전압이 사용되었지만 7V의 전압으로 해수와 유화유의 전압과 전류관계 곡선은 길대수[2000]의 실험에서 염소이온 농도가 5,000~20,000mg/L에서 20,000mg/L의 염화이온 농도에서 나타난 전압-전류관계와 동일한 것으로 나타나 전압-전류관계는 염화이온 농도에 따른 값으로 판단된다.

3.2 운전조건에 따른 유화유 제거효율

(1) 체류시간

유화유의 전기화학적 처리에서 운전조건 중 적정 체류시간을 확인하기 위하여 체류시간의 변화에 따른 유분제거 특성을 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다.

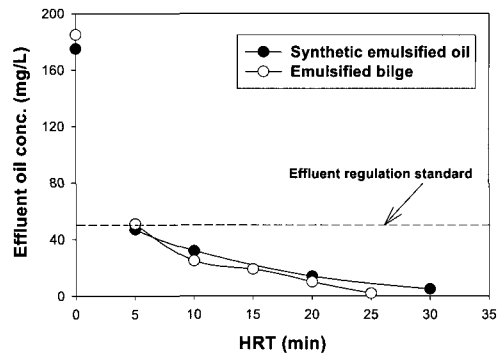


Fig. 3 Effluent oil concentration with the HRT.

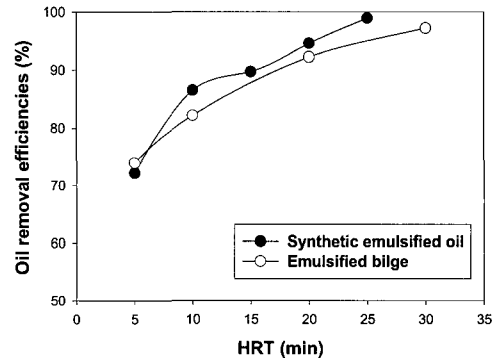


Fig. 4 Oil removal efficiency with the HRT.

전기화학적 처리의 체류시간에 따른 에멀전 유분의 농도변화는 Fig. 3에 나타내었으며, 제거효율은 Fig. 4와 같다.

체류시간에 따른 유분제거 특성을 조사하기 위하여 전극간격을 15mm로 고정된 상태에서 전류밀도를 4.0A/dm²으로 고정하고 체류시간을 5분에서 25분까지 5분 단위로 변경시켰다. Fig. 3에서 HRT에 해당된 횡축좌표의 결과치(●또는○)는 처리하기 전 초기 유분농도에 해당되며, 초기 인공 유화유의 유분농도는 185mg/L이었으며, 에멀전 상태의 유화된 빌지는 175 mg/L로 투입하였다.

체류시간을 계속적으로 5분, 10분, 15분, 20분과 25분으로 계속 증가시키에 따라 유분농도도 집진적으로 감소되었으며 유분 제거 효율도 완

만히 증가되었다. 특히 체류시간이 5분에서 10분으로 체류시간 증가시는 유분농도의 감소와 효율증가가 현저한 상태를 나타내고 있으나 10분 이후의 감소율은 적게 되어 완만한 곡선을 나타내고 있다. 체류시간 5분에서 70% 이상 제거되어 체류시간의 증가에 따라 점진적인 증가를 보였으며, 체류시간 20분에서 인공 유화유의 경우 95% 유화된 빌지의 경우 92%의 제거효율을 얻었다. 방류수의 유분 기준 15mg/L 이하를 유지하기 위한 체류시간은 약 20분 정도가 소요되었다.

인공 유화유와 실제 빌지의 유화유를 전기화학적 처리를 비교하면 실제 빌지의 유화유보다 인공 유화유를 처리한 농도가 낮게 나타났다. 이는 실제 선박에서 발생한 빌지의 유화유의 경우 해수와 유분 외에 기타 부유물질 등의 다른 오염물질이 많아 전기화학적 처리에 방해물질을 준 것으로 판단되며, 인공 유화유의 경우 해수에 유분의 혼합으로 전기화학적 처리에 방해물질이 빌지의 유화유보다 적은 것으로 사료된다. 이 결과는 김인수[1994]의 전기화학적 방법에 의한 에멀전 유분제거에서는 짧은 시간내의 유분제거 특성을 실험한 결과 청수에서 에멀전된 유분의 제거특성과 해수에서 에멀전된 유분 특성을 비교·실험한 결과 해수에서의 유분제거 특성이 청수의 유분제거 특성보다 월등히 좋은 것으로 보고한 바, 본 연구와 동일한 결과를 얻었다.

본 실험에서는 실제 선박에서 사용하고 있는 유수분리장치나 육상용 유수분리장치의 경우 체류시간이 20분인 점을 고려한다면 Fig. 3에서 나타난 것과 같이 유화유의 국제협약 방류수 기준 15mg/L를 만족하는 체류시간은 20분 이상으로 나타나 유화유를 처리하기 위한 전류밀도 4A/dm²에서 적정 체류시간은 20분 이상 유지하는 것이 적정한 것으로 판단된다.

(2) 전류밀도

인공폐수중의 유화유의 유수분리 또는 유화유의 특성이 공급되는 전류밀도에 따른 특성을 확인하기 위하여 다음과 같은 조건에서 실험을 하였다.

체류시간을 30분으로 고정하고 전극간격은 15mm의 운전조건에서 전류밀도는 0.5~12A/dm²의 범위에서 인공 유화유와 유화된 빌

지를 전기화학적으로 처리하였다.

유화된 빌지의 경우 유입농도는 178mg/L로 나타났으며, 인공폐수는 공급전류에 따른 특성을 파악하기 위한 동일한 인공폐수를 사용하였고 시료수중의 유분농도는 에멀전화된 상태로 약 176mg/L 정도로 인위적인 유분농도를 만들어 실험하였다. 유분농도계는 미국 연안해양경찰인 USCG(United State Coast Guard)에서 형식 승인한 HF 싸이렌스 유분농도 및 경보장치(ODM : Oil discharging alarm and monitor)를 사용하였다.

전류밀도에 따른 유화유의 처리농도 및 제거효율은 각각 Fig. 5과 Fig. 6에 나타내었다.

실험초기에는 전류밀도를 0.5A/dm²로 고정하여 약 20분간 유입수를 통과시킨 결과 유출수중의 유분농도는 120mg/L이 나타났다.

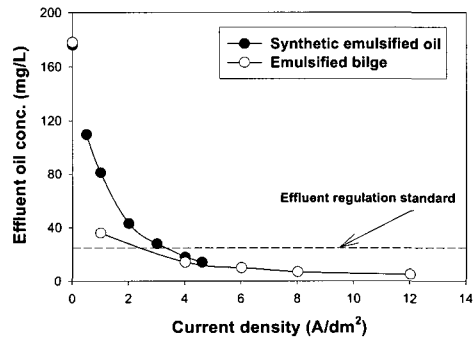


Fig. 5 Effluent oil concentration with the current density.

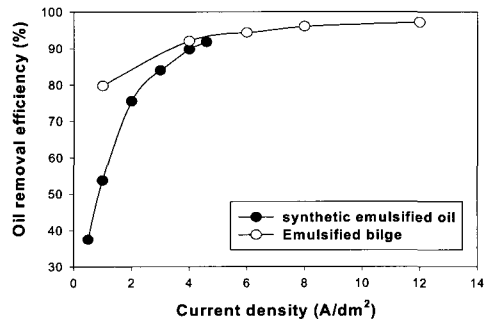


Fig. 6 Oil removal efficiency with the current density.

동일한 조건에서 전류밀도를 1.0A/dm²로 고정하여 약 20분간 유입수를 통과시킨 결과 유출수 중의 유분농도는 70mg/L 정도가 유지되었다. 이때 유분의 제거효율은 약 60%정도로 확인되었다. 전류밀도를 2.0A/dm²로 상승 고정하여 약 20분간 유입수를 통과시킨 결과 유출수 중의 유분농도는 35ppm 정도가 유지되었으며, 유분의 제거효율은 81% 정도를 나타내고 있었다.

계속 전류밀도를 3.0A/dm²로 고정하여 약 20분간 유입수를 통과시킨 결과 유출수 중의 유분농도는 30mg/L 정도가 유지되었으며, 유분의 제거효율은 83% 정도를 나타내고 있었다. 다시 전류밀도를 4.0A/dm²로 고정하여 약 20분간 유입수를 통과시킨 결과 유출수 중의 유분농도는 20mg/L까지 하강하여 유분제거효율은 90%까지 제거되었다. 본 실험장치에서 할 수 있는 최대의 전류밀도인 4.7A/dm²로 고정하여 약 20분간 유입수를 통과시킨 결과 유출수 중의 유분농도는 15mg/L까지 하강하였고, 유분 제거효율은 높아 제거효율은 93% 정도를 유지할 수 있었다.

유입수의 유분농도의 각 농도에서 전류밀도가 높을수록 제거효율이 높게 나타났다. 이상의 결과에서 HRT를 20분, 극판간격을 20mm로 고정된 상태에서 전류를 증가시킬 경우 2A/dm²까지 증가시킬 경우는 처리수의 유분농도는 급격히 제거되었으며, 4.7A/dm²의 전류밀도에서 유분의 제거효율은 93% 정도로 나타났다.

유화된 빌지의 경우 2A/dm² 이상에서 12A/dm² 까지 전류밀도를 변화시켜 유화유를 처리하여 4A/dm² 이상의 전류밀도에서 유분의 방류수 기준보다 낮은 농도로 나타났으며, 제거효율은 94~97%의 범위로 큰 증가를 보이지 않아 6A/dm² 이상의 높은 전류밀도는 전력비의 상승을 초래하여 경제적으로 바람직하지 않은 것으로 판단된다.

따라서 본 연구의 전류밀도에 따른 유화유의 전기화학적 처리 결과 유화유의 방류수 기준을 만족하기 위한 적정 전류밀도는 약 4A/dm² 이상이 필요한 것으로 확인되었다.

(3) 양극과 음극과의 전극간격

전극간격에 따른 전기분해결과에 영향을 미칠 수 있는 중요한 요소로 전극 간격에 따라 유화유의 유화수 및 유분농도의 변화를 Fig. 7과

Fig. 8에 나타내었다.

전류밀도는 4A/dm²으로 유지시키고 체류시간은 20분으로 고정한 다음 전극간의 간격을 5, 10, 15, 20mm의 범위에서 각 극판의 간격을 5mm 간격으로 변경시켜서 특성을 확인하였다.

본 실험에서는 유화된 빌지의 유분 농도는 185mg/L이었으며, 인공 유화유의 유분농도는 176mg/L로 실험하였으며 전극의 간격에 따른 에멀전화된 유수분리 특성을 나타내고 있다. 에멀전 상태의 유분제거율은 전류밀도와 체류시간에 따른 영향과 동일한 특성이 나타났으나 전극간격이 좁을수록 제거효율이 높게 나타났다.

이병인[1994]와 Andre[1995]는 전극간격을 크게 하면 극판간의 전기저항이 적어 유기물 및 무기물의 산화는 적게 나타나 높은 전압이 요구되고 전력손실도 증가하기 때문에 전극간격을

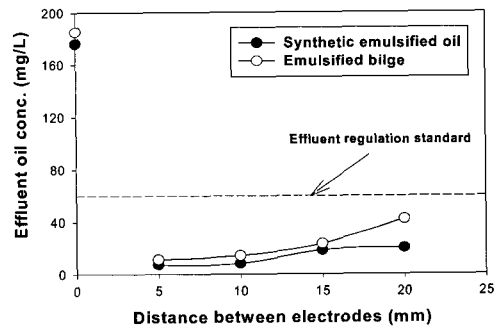


Fig. 7 Effluent oil concentration with the distance between electrodes.

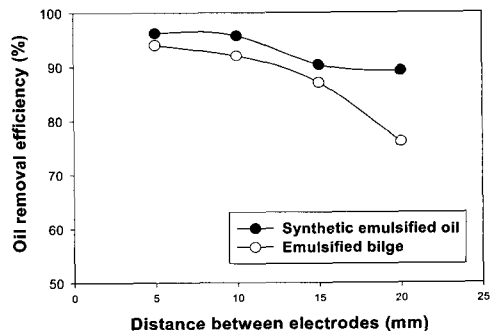


Fig. 8 Oil removal efficiency with the distance between electrodes.

좁게 유지하여 저전압으로 고효율의 유화유가 제거 될 수 있도록 해야 한다고 하였다. 이태영 [1992]은 전극간격이 좁아질수록 낮은 전류밀도에서 COD 제거율이 증가하고 전해탱크의 전압이 낮아져 전력소모가 적어진다고 하였다.

유수분리제거의 특성으로 20mm 극판 간격일 경우 배출수중의 유분농도는 20mg/L 정도를 나타내고 있으며 유분농도의 제거효율은 90% 정도를 나타내고 있다. 간극판 간의 간격을 15mm로 좁힌 결과 배출수중의 유분농도가 18mg/L 정도로 약간 낮은 상태를 나타내고 있으며 유분 제거 효율은 92% 정도를 유지하였다.

계속 전극간의 간격을 줄여 10mm 정도 유지하였을 경우 배출수중의 유분농도는 급격히 감소되어 10mg/L 정도를 유지하는 아주 양호한 상태가 되었다. 이때 유분제거 효율은 97% 정도가 되었다. 특히 극판 간격을 5mm로 좁힌 결과 배출수중의 유분농도는 더욱 감소되어 10mg/L 이하가 유지되었으며 제거 효율도 98%를 상회하고 있다.

본 연구에서 실험한 5~20mm의 전극간격에서 나타난 유화유의 처리수 농도를 보면 10mm 이하의 전극간격에서 방류수 기준을 만족하였다. 5mm와 10mm의 전극간격에서 유분의 제거율 차이는 5% 차이 정도밖에 나지 않았다. 실제 설비장치 시 5mm의 간격은 설치 상 많은 어려움이 따르기때 여기서는 극판 간격이 10mm가 최적의 상태로 판단된다.

3.3 유화유 폐수중의 유분 제거 메카니즘 (Mechanism)

인공 유화유 중의 유분제거에 대한 물질수지를 확인하기 위하여 원수, 부상유, 부착유, 침전유 및 유출수중의 유분을 분석한 결과는 Table 4와 같다.

유입수중에 포함된 유분은 부상, 부착 및 침전에 의하여 제거가 일어나며, 제거되지 않은 부분은 유출된다. 이를 식으로 나타내면 식(1)과 같다.

$$\text{총유분량} = \text{부상} + \text{부착} + \text{침전} + \text{유출수} + \text{휘발} \quad (1)$$

Table 4와 같이 전기화학적인 방법에 의한 유분의 제거는 91.9% 그리고 부착에 의하여 0.3%

Table 4 Mass balance of oil flotation in the electrochemical treatment system.

	Concentration (mg/L)	Volume (L)	Mass (mg)	Fraction (%)
Influent	90	2.55	229.5	100
Flotation	13,025	0.0162	211.0	91.9
Attachment	-	-	0.9	0.3
Settling	0	0	0	0
Effluent	6	2.53	15.2	6.6
Volatilization	-	-	2.8	1.2

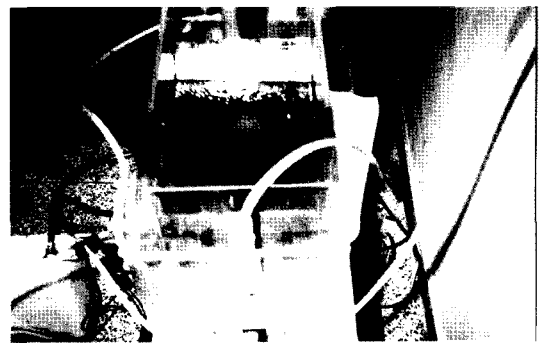


Photo. 1 Floating sludge from Engine room bilge by electrolysis.

로 총 92.2%가 제거되었다. 유출수중의 유분농도는 6mg/L로 배출허용기준 15mg/L을 만족하였으며, 전체 유입수중의 유분의 6.6%를 차지하였다. 부착에 의한 제거는 일반적으로 음극주변에서 생성된 $Mg(OH)_2$ 및 $Ca(OH)_2$ 등의 침전물에 의해 흡착된 후 음극판에 부착된 것으로 판단되나 0.3%로 무시할 정도로 낮았다. 또한 식(1)에 따르면, 휘발에 의해 손실된 부분은 약 1.2% 정도로 평가되었다.

따라서 유분의 제거는 대부분 부상에 의하여 일어남을 물질수지 계산을 통하여 알 수 있었다.

4. 결 론

선저폐수 중에 유화된 상태의 유분이 존재할 경우 기존의 유처리 분리장치에 의해 선박의 배출허용기준치를 만족하기 위해서 기존의 유처리 분리시스템에 전기화학적 처리장치를 추가하는

방안을 검토하기 위해 실험실 규모의 전기화학적 처리장치를 설계·제작하여 각종변수인 수력학적 체류시간, 전류밀도, 양극과 음극간의 간격을 변화시키며 유화유 폐수중의 유분 제거성능 실험을 수행한 결과는 다음과 같다.

첫째로 전기화학적 처리장치에 의해 유화유 폐수를 효과적으로 처리할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었으며, 유화유 폐수중의 유분제거 효율은 수력학적 체류시간(HRT) 및 전류밀도(current density)가 증가함에 따라 증가하였고, 양극과 음극과의 전극간격이 작아질수록 액간접촉전위(liquid junction potential)가 낮아져 유분 제거효율이 증가하는 경향을 보였다.

둘째로 유화된 유분폐수를 전기화학적 방법에 의해 해양오염방지법에서 규정한 배출허용기준치를 만족하기 위해서는 본 실험조건에서 수력학적 체류시간 20분, 전류밀도 $4A/dm^2$ 에서 가능하였다. 그러나 전해반응장치의 구조가 변하게 되면 조업조건에 따른 제거특성이 달라질 수 있음을 감안하여 적용할 필요가 있다.

셋째로 유화유 폐수를 전기화학적 방법에 의해 처리할 때 유분의 제거는 해수의 전해반응에서 생성된 기포(양극에서 생성된 염소와 산소기포, 그리고 음극에서 생성된 수소기포)에 유화된 기름성분이 부착된 후 부상분리(bubble flotation)에 의해 대부분 제거됨을 확인하였다.

참고문헌

- [1] 길대수, 2000, “電氣分解 및 생물학적 處理 공정을 이용한 폐기물 매립지 침출수 處理”, 부경대학교 박사학위논문.
- [2] 김인수, 1994, “不溶性 電極에 의한 船舶汚廢水 電解處理”, 동아대학교 박사학위 논문.
- [3] 이병인·황순홍·이동훈·김동민, 1994, “전해處理에 의한 매립지 침출수의 전處理에 관한 연구”, 한국환경학회지, 제3권, 4호, 417~425.
- [4] 이태영, 1992, “고염분 함유廢水의 무격막 전해處理”, 동아대학교 박사학위 논문.
- [5] 石川正, 1975, “Emulsion type 含油廢水處理”, 公害防止機器 新技術, 35~37.
- [6] 安部瑋司, 富田 繁, 松田芳人, 寺島一生, 1987, “乳化油排水の電解處理”, 工業用水, No. 346, 9~18.

[7] Andre, S., 1995, “Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluent”, *Chimia*, Vol. 49, 23~27.

[8] Mendia, L., 1982, “Electrochemical Processes for Wastewater Treatment”, *Water Sci. Tech.*, Vol. 14, 331~344.

[9] Snyder, D. D. and Willihnganz, A. R., 1976, “A New Electrochemical Process for Treating Spent Emulsions”, in *Proceedings of the 31st Industrial Waste Conference*, Prude University, 782~791.