

## 에멀전상 油分을 함유한 船舶廢水의 회분식 電解處理

김 인 수\* · 송 영 채\*

### 요약

선박에서 발생하는 에멀전상 유분함유폐수를 처리하기 위하여 DSA(Dimensionally Stable Anode)형 불용성전극인 Ti-IrO<sub>2</sub>와 H-C 금속을 각각 양극 및 음극으로 사용한 전해조와 부상분리조로 구성된 무격막 회분식 전해처리공정을 개발하기 위한 연구를 수행하였다. 전해조의 특성에 대한 연구결과 전극간격 6 mm 및 전류 밀도 3 A/dm<sup>2</sup>에서 최대의 유분제거효율을 얻을 수 있었으며, 전해온도는 전해효율에 큰 영향을 미치기 때문에 공정의 안정성 및 신뢰성을 보장하기 위해서는 전해처리공정에서 전해온도를 일정하게 유지시키기 위한 온도조절장치가 필요한 것으로 평가되었다. 에멀전상 유분함유폐수의 효율적인 전해를 위한 pH는 약산성 이하로 평가되었으며, 해수의 혼입분율이 7% 이상일 때 90% 이상의 유분의 제거효율을 보였으며, 해수의 혼입분율은 전기전도도와 비례하는 것으로 평가되었다. 유분함유폐수의 유분제거량은 전기량의 증가에 비례하여 증가하였으며, 유량과 농도의 함수로서  $Q = K(At/C_0)$ 와 같이 나타낼 수 있고, 전해상수 K의 최대 값은 288mg<sub>oil</sub>/A min으로 나타났다.

### 1. 서론

토리캐년호, 아코모카디즈호 등의 유조선 침몰사고 이후 유류에 의한 해양오염에 대한 관심이 범세계적으로 고조되기 시작하였으며, 1978년에는 유류 및 기타 유해물질의 배출저장과 누출사고의 최소화를 통하여 해양환경을 보존하기 위한 국제협약인 MARPOL 73/78이 제정되었다<sup>1)</sup>. 현재 운항하고 있는 모든 선박에는 유수분리기, 오폐수 처리장치, 고품폐기물 처리장치 및 대기오염 방지장치 등과 같은 오염방지설비들을 이 협약에 따라 설치하고 있으며, 매 5년마다 이러한 설비의 성능 및 작동상황의 검사를 의무화하고 있다. 또한, 선박폐수의 유분농도 배출 제한치가 점차적으로 강화됨에 따라 효과적인 유수분리장치의 개발은 대단히 시급한 문제로 대두되고 있다. 그러나, 현재 선박에서 보편적으로 사용되고 있는 필터 여과식 유수분리장치는 필터 세공의 막힘현상, 필터 교환의 번거로움, 저 성능 등과 관련된 낮은 신뢰도와 비용상의 문제점을 안고 있는 것으로 평가되고 있다<sup>2, 3)</sup>.

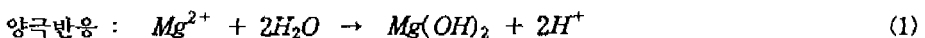
\* 한국해양대학교 해양환경공학과

최근의 문헌에 의하면 선박에서 발생하는 에멀전상 유분폐수를 전기화학적으로 처리할 경우 슬러지 발생량이 적고, 계면활성제와 같은 이물질에 의해 영향을 받지 않기 때문에 공정의 안정성과 신뢰도가 높으며, 비교적 실용화 가능성이 높은 경제적인 처리방법으로 평가되고 있다<sup>6, 8</sup>. 그러나, 유분폐수의 전기화학적 처리법에 있어서도 전극의 부식이나 부동태화와 같은 문제들이 여전히 해결되어야 할 과제로 지적되고 있다<sup>4</sup>. 80년대 초기부터 황산염의 전해전극이나 화력발전소에서 해수의 직접전해에 의한 염소 발생전극으로 많이 사용되어 온 DSA(Dimensionally Stable Anode)형 Ti-IrO<sub>2</sub> 전극의 경우 산소 과전압이 낮고 염소 발생 특성이 좋으며, 높은 전류효율과 재질의 안정성이 높아 반영구적인 수명을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다<sup>13</sup>. 현재 Ti-IrO<sub>2</sub> 전극은 고가임에도 불구하고 전해공업전반에 널리 이용되고 있는 것으로 보고되고 있으며, 이 전극을 유분폐수의 전기화학적처리에 응용할 경우 그 적용성은 선박 뿐만 아니라 정유공장, 기계가공공장, 수산물가공공장, 세차장 등 대단히 광범위한 것으로 평가된다.

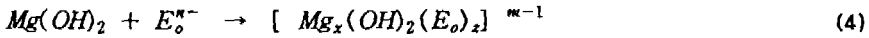
본 연구에서는 불용성 전극인 Ti-IrO<sub>2</sub>와 H-C 금속을 각각 양극 및 음극으로 사용한 무격막 회분식 전해처리공정을 개발하기 위하여 전해장치의 특성연구의 아울러 정전류전해, 유분농도가 전해에 미치는 영향, 염분농도가 전해에 미치는 영향, 이온성물질이 전해에 미치는 영향 등과 같이 전해효율에 영향을 미치는 인자들에 대한 연구를 수행함으로써 에멀전상 유분을 함유한 선박폐수 처리의 새로운 대안을 제시하고자 하였다.

## 2. 에멀전상 유분함유폐수의 전해

종래의 유분 전해처리에서는 주로 알루미늄 전극이 사용되었는데 이것은 알루미늄 이온의 응집력이 크기 때문이다. 그러나 전극의 부동태화나 부식 등의 문제로 용해성 전극은 실용화되지 못하였고, 최근에는 티타늄 기판위에 이리듐, 폴로늄, 루테튬 및 망간 등의 산화물을 피복한 DSA 계통의 불용성 전극이 전해처리에 사용되고 있다. 불용성 전극을 이용하여 해수가 고농도로 혼합된 선박의 에멀전상 유분함유폐수를 전해처리하면 해수중에 용해되어 있는 금속이온을 이용하여 에멀전상의 유분을 제거할 수 있다. 주로 마그네슘이온에 의한 수산화마그네슘이 에멀전 입자와 반응하여 다음과 같이 부의 전하를 가진 거대한 이온을 형성함에 의해 에멀전 입자가 제거된다<sup>5, 10</sup>.



에멀전 입자는 통상 음의 전하를 띄고 있으므로 에멀전 입자를  $E_o^{n-}$  로 표시하면



단,  $m = y + nz - 2x$

처리수 중의 에멀전 입자농도와 전해에 의해 음극에서 발생하는 OH의 농도가 충분하다면 마그네슘이온 농도는 (3)식의 반응에서 몰속단계가 되어 처리효율을 좌우하는 요소가 된다. 처리수에 적정량의 수산화마그네슘 농도를 유지하기 위해서는 물의 전해에 의해 발생하는 OH의 농도와 해수농도에 의한 마그네슘이온 농도를 조절해야 함을 알 수 있다.

지금 W(gr)의 에멀전상 유분의 처리에 필요한 마그네슘이온의 양을 Wr (r 은 비례상수)라 하면 Faraday 의 법칙으로 부터

$$Wr = FAt \quad (5)$$

여기서, A 는 전류, t 는 통전시간, F 는 Faraday 상수로 부터 환산된 상수이며, 마그네슘이온 발생 전해반응의 전류효율을 나타낸다. 에멀전상 유분의 초기농도를  $C_o$  mg/l, 용량을 Q l/min 다 하면

$$W = C_o Q \quad (6)$$

$$\begin{aligned} C_o &= \left(\frac{F}{r}\right) \times \left(\frac{At}{Q}\right) \\ &= K\left(\frac{At}{Q}\right) \quad \text{여기서, } (k = F/r) \end{aligned} \quad (7)$$

즉 농도  $C_o$ 인 에멀전상 유분을 처리하기 위해서는 에멀전 폐수의 단위용적당 At [A min] 만큼의 전기량이 필요하며 전해시간 t 와 전해상수 K 는 실험에 의해 구할 수 있다.

### 3. 실험방법

#### 3.1 전해처리장치

본 연구에서 사용된 무격막 회분식 유분폐수 전해처리장치는 Fig.1에서 보는 바와 같이

전해조와 열조절기, 부상분리조, 펌프와 전압 및 전류조정장치 등으로 구성하였다. 열조절기는 전극의 발열로 인한 온도상승을 막기 위한 것으로 처리수의 일부를 순환시킬 수 있도록 냉각수 유입구와 유출구 및 순환펌프로 구성하였다. 수조간을 연결한 관은 PVC 나 내화학성이 좋은 실험실용 합성고무호스를 사용하였다. 전해조의 전극 기판사이에는 고무패킹을 설치하고 그것의 두께를 조절하여 전극간극을 조절하였으며, 취부볼트와 너트 및 입구 연결용 유니언조인트 등은 내식성이 강한 동제품을 사용하였다.

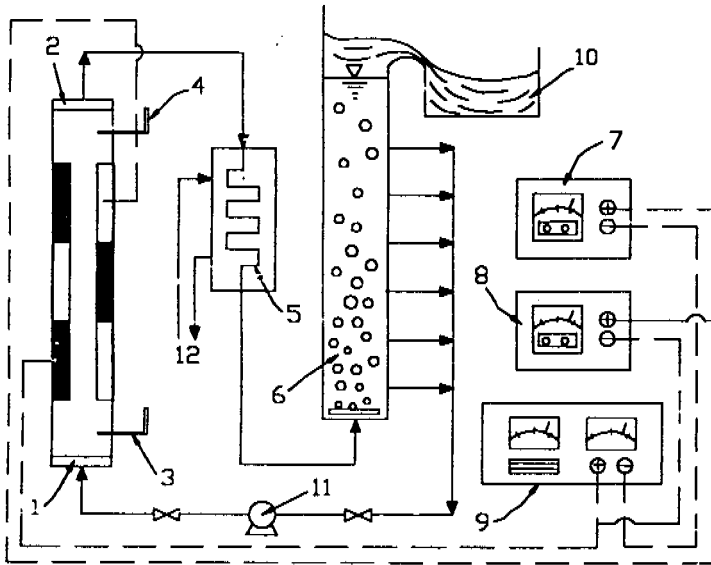


Fig. 1 Schematic diagram of a batch electrolytic reactor (1, 2 : Inlet & outlet of cell, 3, 4 : Inlet & outlet of thermometer, 5 : Temperature controller, 6: Floating separator, 7: Ammeter, 8: Voltmeter, 9: DC power supply, 10 : Scum trap, 11 : Feed pump, 12 : Inlet & out let for cooling water)

### 3.2 실험방법

에멀전상 유분을 함유한 폐수의 전해처리 효율에 대한 전극간극, 전해전류밀도, 해수혼입 농도 등과 같은 인자들의 영향을 결정하기 위하여 4 mm - 10 mm 의 전극간격에서 정전류전해 및 정전압전해에 대한 회분식 실험을 수행하였다. 이때 에멀전상 유분 외의 유분 함유폐수에 함유된 기타 미량성분들의 영향은 무시하였다. 전해실험은 25 °C의 상온에서 수행하였으며, 각 실험결과를 비교하기 위해 pH 와 해수 혼입농도, 전류밀도, 전압, 시료의

유분농도 등을 같게 한 다음 하나의 인자를 변화시켜 가며 유분제거효율의 변화를 측정하였다. 또한, 부상분리조에서 기포에 의한 에멀전상 유분제거성능을 관측하였으며, 이때 기포의 발생을 현미경단층촬영으로 배율 50배에서 분석하였다.

### 3.3 시료 및 분석

본 연구에 사용된 에멀전 유분은 선박 H 호의 공기압축기 드레인 배수를 압축공기 탱크에서 채취하여 24 시간 이상 정지한 뒤 부상유를 제거하고 여과지로 여과시킨 것을 시료 원액으로 사용하였다. 이 시료 원액은 2500 mg/l의 유분을 함유하고 있었으며, 증류수로 회석하여 1000 mg/l 이하의 에멀전 시료를 제조하였고, 시료의 전기전도도는 청정 해역의 수심 10 m 에서 채수하여 여과시킨 해수를 사용하여 조절하였다. 이때 시료에 사용된 유분의 성상과 해수시료의 성분은 Table 1과 Table 2와 같다.

Table 1 Characteristics of Caltex RPM Delo 1000 engine system oil.

Item	Unit	level
SAE Grade		30
Specific Gravity		0.888
Viscosity	cSt (40°C)	mm <sup>2</sup> /s 105.9
	cSt (100°C)	mm <sup>2</sup> /s 12.26
Flash Point	℃	235
Viscosity Index (ASTM D2270)		-18
Pour point	℃	107
Color	ASTM degree	3.0
Total Base No.		12

본 실험에서 사용한 시료의 분석은 환경공정시험법과 Standard Method에 따랐으며, 유기물 분석시 시료에 포함된 염소이온의 방해를 막기 위해 유기물 농도가 허용하는 한 최대한 회석배율을 높이고 황산수은을 첨가하여 백색의 침전이 생기지 않을 때까지 과량 투입한 후 증크롬산법으로 화학적 산소 요구량을 측정하였다. 일반적으로 크롬법으로 화학적 산소 요구량을 측정할 때 시료중에 염소이온 농도가 2000 mg/l 까지는 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다. 한편, 유분의 분석은 자외선의 산란광측정방식을 사용하였으며 에멀전상 유분의 경우 그 오차는 5% 내외였다.

Table 2 Characteristics of sea water sample.

Item	Concentration(g/L)	Salt content(%)
Cl <sup>-</sup>	18.980	55.05
Br <sup>-</sup>	0.065	0.19
SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	2.649	7.68
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.140	0.41
F <sup>-</sup>	0.001	0.00
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.026	0.07
Mg <sup>2+</sup>	1.272	3.69
Ca <sup>2+</sup>	0.401	1.16
Sr <sup>2+</sup>	0.008	0.02
K <sup>+</sup>	0.380	1.10
Na <sup>+</sup>	10.556	30.62
	34.478	99.99

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1 전해조의 특성

유분함유폐수의 전해처리에서 전기전도도는 전극간극 및 전압, 해수농도 등과 같은 전해조의 특성에 따라 변하기 때문에 전해효율에 큰 영향을 미친다. 본 연구에서는 전해조의 특성과 전기전도도의 상호관계를 규명함으로써 전해조의 특성이 전해효율에 미치는 영향을 평가하기 위한 연구를 수행하였다. Fig. 2는 4 - 10mm 사이의 전극간극에서 전해조의 전압에 따른 단위 전기전도도에서 전극사이에 흐르는 전류변화량을 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면 전극간극이 4 mm 에서 10 mm 로 넓어짐에 따라 전압상승에 따른 전류상승구배가 현저히 감소하며, 일정한 전기전도도에서 전압의 변화에 따른 전류의 변화가 저전압에서는 비교적 작고, 20 V 이상이 되면 급격하게 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 전극간극이 좁을수록 Ohm의 법칙에 의해 전해질의 전기적 저항이 감소하기 때문에 전해전류가 증가하는 것으로 판단된다. 그러나, 연속식 실험에서는 전해간극이 좁아지게 되면 일정한 유체압력에서 전극면을 통과하는 유체의 속도가 빨라지며 이것은 도리어 전기적저항을 증가시켜 전해의 효율을 감소시킬 것으로 사료된다.

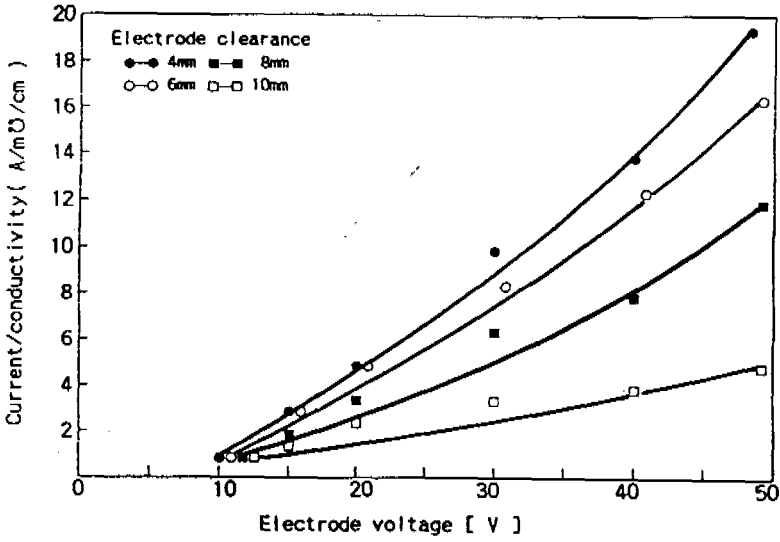


Fig. 2 Current per conductivity vs. electrode voltage at various cell clearances.

전극간의 전기저항(R)은 전극간극을 d, 전극면적을 S, 전해질의 전기전도도를 C 라 할 때 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$R = \frac{d}{(S \times C)} \quad (8)$$

전해장치의 전극간극과 전극면적은 고정되어 있으므로 전기저항을 최소화 하기 위해서는 전기전도도를 크게 하는 것이 유리하다.

한편, 유분함유폐수에 해수혼입비율이 전해효율에 미치는 영향을 평가하기 위하여 25 ℃ 에서 해수의 혼입비율에 따라 측정된 전기전도도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에 의하면 해수혼입비율과 전기전도도의 크기는 직선적으로 비례하며, 그 관계식은 전기전도도를 Y(mΩ/cm), 해수혼입비율을 C (%) 라 할 때 다음 식으로 표현할 수 있었다.

$$Y = 0.45C + 0.095 \quad (9)$$

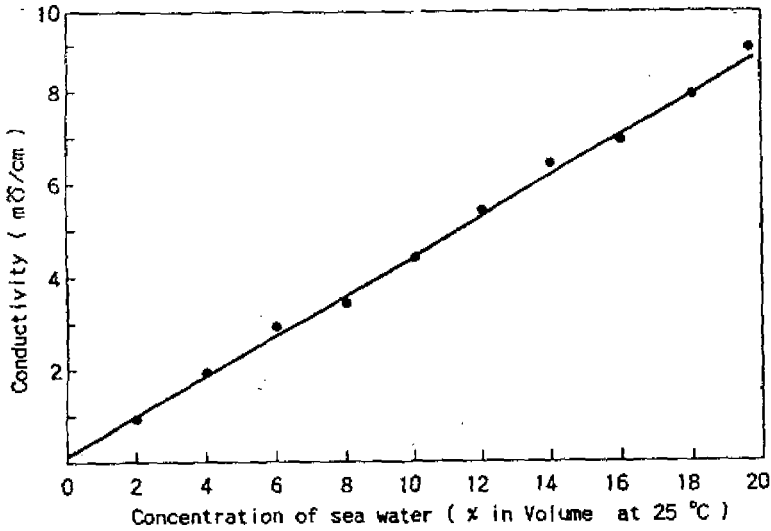


Fig. 3 Influence of sea water on the conductivity

安部 등(1987)은 유분함유폐수에 염화나트륨을 첨가할 때 전기전도도의 변화를 다음 식과 같이 나타낼 수 있다고 보고하였다<sup>10)</sup>.

$$Y = 1.89 C_0^{0.945} \tag{10}$$

여기서,  $C_0$ 는 염화나트륨의 농도이다. 위의 두 식에서 전기전도도가 1 mS/cm 일 경우를 계산해 보면 해수가 2 % 혼입되거나 염화나트륨의 농도가 500 mg/l 이었다. 이상과 같은 결과는 해수가 많이 혼입된 선박 에멀전상 폐수의 경우 전해처리가 적합한 것으로 평가된다.

전해효율에 대한 온도의 영향을 평가하기 위하여 전해온도의 변화에 따른 전기전도도 및 비저항의 변화를 측정하였다. Fig. 4는 25 °C 에서의 전기전도도 및 비저항 값에 대한 0 - 50°C 사이의 온도에서의 전기전도도와 비저항 값의 상대적인 비를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보면, 전해온도의 증가는 전해질의 전기전도도를 상대적으로 증가시키는 반면, 비저항은 감소시킴을 알 수 있다. 이 것은 전해처리온도가 높을수록 전해효율이 좋아질 것임을 의미한다. 그러나, 전해조에서 전해조기에는 온도가 상대적으로 낮지만 전해가 진행됨에 따라 전해질의 온도가 상승하여 전기전도도의 변화가 크기 때문에 일정한 전해효율을 얻기 위해서는 적절한 온도를 유지시키기 위한 온도조절장치가 전해공정에 필요함을 알 수 있다.



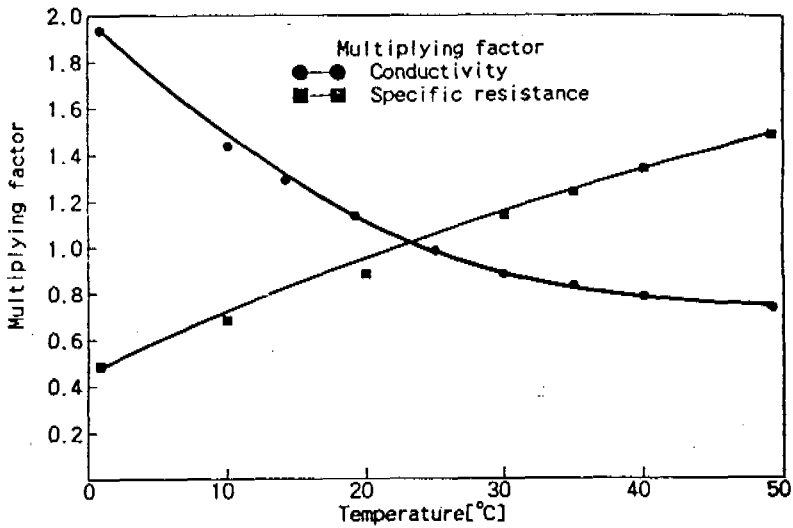


Fig. 4 Thermocompensation curves for conductivity and specific resistance at 25 °C.

전해조의 특성과 전해효율의 상관성에 대한 이상의 관계를 종합해 볼 때 전해전류는 전해질의 전기전도도와 온도에 비례하고 전극의 간극과 전극면을 통과하는 유체속도에 반비례함을 알 수 있다.

#### 4.2 정전류전해

선박 유분함유폐수의 전해처리에서 전해조의 정전류전해를 평가하기 위하여 시료의 유분 농도 800 mg/l, 전기전도도 4.5 mS/cm, pH 7.6, 전해처리 시간 5 분, 전극간극 4 mm 및 온도 25°C 의 실험조건에서 전류밀도를 일정히 유지하면서 회분식으로 유분함유폐수를 전해 처리하였다. 매 실험마다 전류밀도를 1.0 A/dm<sup>2</sup> 에서 4.0 A/dm<sup>2</sup> 까지 증가키면서 전해시간에 대한 유분 제거효율을 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5에 의하면 전극간극이 4 mm 인 경우 전류밀도가 3.0 A/dm<sup>2</sup> 이상일 때 전해시간 약 3 분 이내에 90 % 이상의 유분 제거효율을 나타내었다. 전해시작 1분 이내에 유분제거율이 급격히 증가하는 것은 전해가스의 부상분리가 초기에 활발히 일어나기 때문으로 생각된다. 富田 등(1986)은 망사형 알루미늄 전극으로 농도 1000 mg/l 의 질산유를 전해처리할 때 2-3 A.min 의 전기량으로 1 l 의 시료를 10 분 만에 98 % 이상 처리할 수 있음을 보고하였다<sup>11)</sup>. 비록 전해조건이 정확히 같지는 않으나 위의 실험결과와 비교할 때 무격막 전해장치가 성능이 우수함을 알 수 있다.

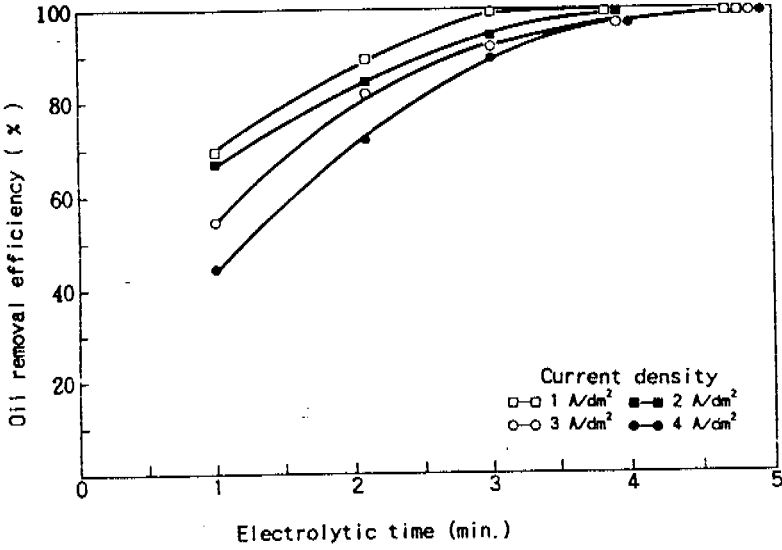


Fig. 5 Oil removal efficiency of 4 mm spacing of electrode with electrolytic time at various current density

또한 같은 조건에서 전극간극을 6 mm, 8 mm 및 10 mm 로 변화시켜가며 전해처리할 때 전류효율 즉 단위전기량당 제거된 유분의 양을 각 전극간극별로 전해시간 1 분과 2 분에서 측정하여 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다.

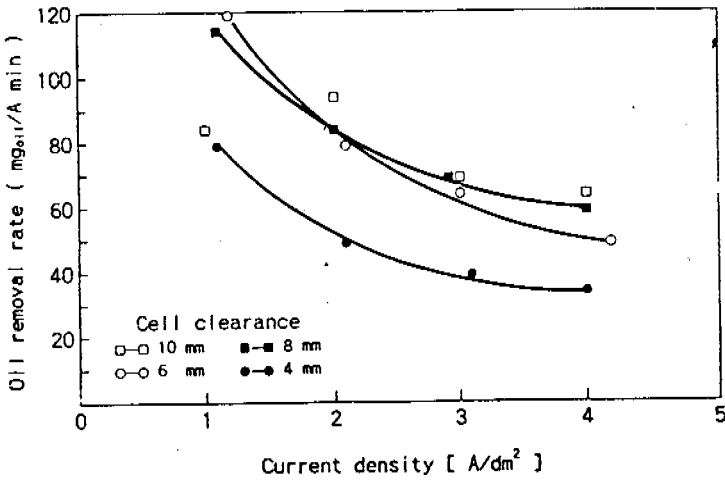


Fig. 6 Variation of oil removal rate with the current density at various cell clearances after one minute of electrolytic time.

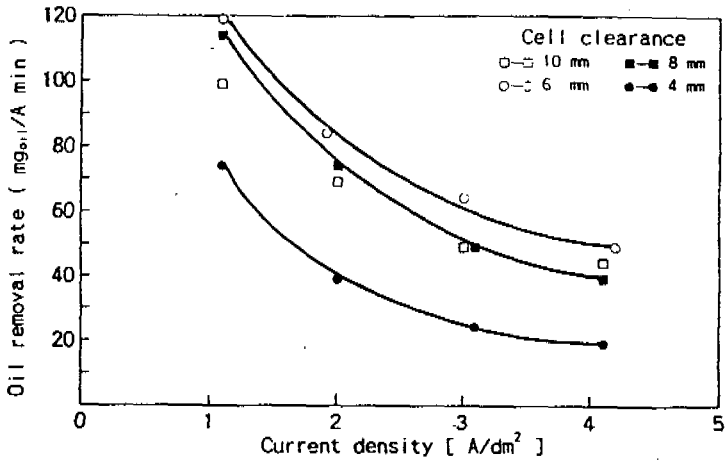


Fig. 7 Oil removal rate vs. current density at various cell clearances after two minutes of electrolytic time.

이 결과를 살펴보면 처리시간 1 분, 간극 6 mm, 전류밀도 1 A/dm<sup>2</sup> 에서 가장 우수한 처리 효율을 나타내고 있으나, 전류밀도를 증가시키면 간극 10 mm의 경우가 효율이 가장 좋아지게 된다. 그러나, 처리시간 2 분 경과시에는 간극 6 mm 일 때 전류밀도에 관계없이 단위 전기량으로 가장 많은 유분을 제거하였다. 이것은 반응시간이 짧을 때의 유분처리효율은 기포가 발생하는 전극반응면적에 따라 좌우되지만 어느 정도 반응시간이 주어지면 유분제거 속도는 수산화마그네슘이 발생하는 전극반응의 효율에 따라 결정되기 때문인 것으로 사료된다. 또한, 전극간극이 어느 정도 넓어져도 전류밀도를 증가시키면 유분제거효율을 높게 유지할 수 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 에멀전상 유분의 전해처리에서 수산화마그네슘의 발생속도와 기포의 발생 및 부상에 따른 에멀전상 유분의 제거효율은 전류밀도와 전극간극에 관한 비례관계가 있음을 입증해 주고 있다.

이상과 같은 결과로부터 유분함유 선박폐수의 전해처리를 위한 전해조의 최적전극간극은 6 mm임을 알 수 있었다. 이 최적간극에서 최적전류를 결정하기 위해 반응시간에 따른 유분제거율을 각 전류밀도별로 정리하면 Fig. 8과 같다.

이 그림에서 보면 반응초기에 유분의 제거가 가장 활발하게 진행되는 것으로 나타났으며 시간이 갈수록 유분의 제거효율은 감소하였다. 이것은 반응초기에는 에멀전 입자의 농도가 높기 때문에 상대적으로 수산화마그네슘에 의한 에멀전 입자의 포집효율이 높고 또한, 전해 생성기포의 부상에 의한 고형분이 내부분 전해초기에 제거되기 때문으로 생각된다. 전류밀도가 1 A/dm<sup>2</sup> 일때 단위전기량당 유분은 120 mg 까지 제거되어 높은 제거효율을 보인 반면, 유분제거속도가 낮아지기 때문에 연속식 처리에는 처리수의 유분농도가 제한치내로 유지되는 범위에서 전류밀도를 최대한 낮추는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

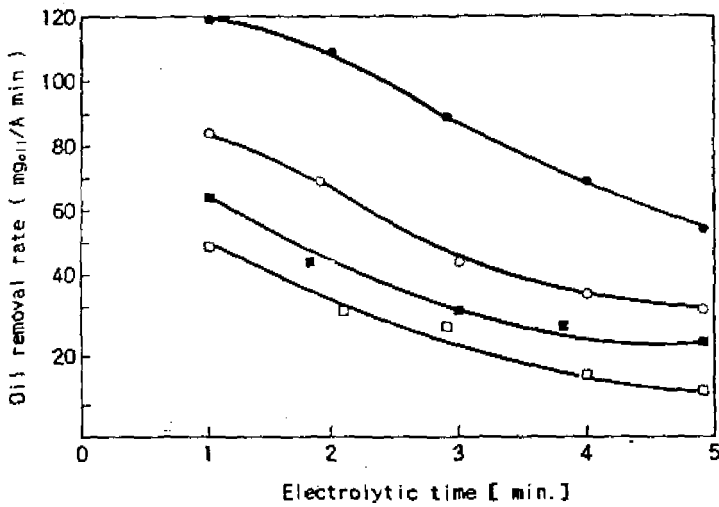


Fig. 8 Oil removal rate vs. electrolytic time at various current densities with 6 mm of electrode cell clearance.

4.3 유분농도가 전해에 미치는 영향

유분농도가 전해효율에 미치는 영향을 평가하기 위하여 유분농도를 200 mg/l, 400 mg/l, 600 mg/l 및 800 mg/l로 조절하고 전극간극을 6 mm, 전류밀도 3 A/dm<sup>2</sup> 및 전기전도도 4.5 mS/cm로 전해조건을 조절하여 정전류 전해실험을 수행하였다.

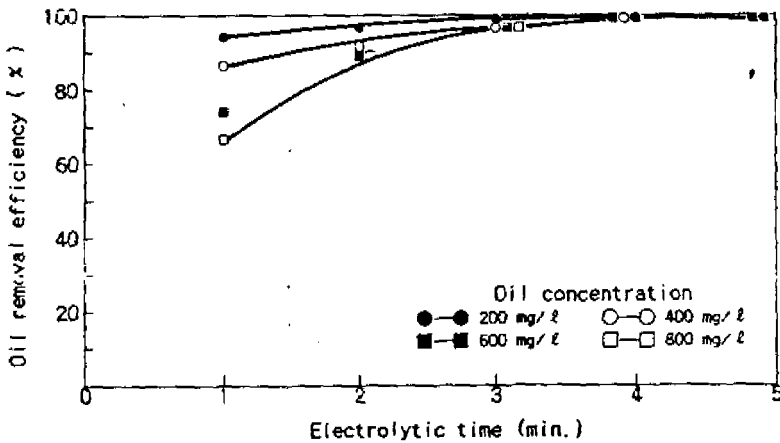


Fig. 9 Oil removal efficiency vs. electrolytic time at various oil concentrations with 6 mm of cell clearance and 3 A/dm<sup>2</sup> of current density.

Fig. 9는 전해시간 및 유분의 농도에 따른 유분제거효율을 보여주는 그림으로서 유분농도의 증가에 따라 제거효율이 선형적으로 감소함을 보여주고 있다. 이 그림에서 보면, 처리시작 1분 경과시에는 농도에 따른 유분제거율의 차이가 뚜렷하였으나 3분이 경과하면서 거의 구별할 수 없을 정도로 같아지다가 4 분 정도에서 처리가 완료되었다. 이것은 전해에 의한 수산화마그네슘의 에멀전 응집효율이 반응초기의 고농도에서 높기 때문인 것으로 사료된다. 石川 등(1975)은 전해처리에 의한 에멀전상 유분의 제거에는 유분농도 1000 mg/l 이하에서 효율이 좋다고 보고한 바 있으며<sup>12)</sup>, 선박유분폐수의 농도가 에멀전의 경우 대부분 1000 mg/l 이하인 점을 감안할 때 전해처리가 적당한 공법임을 알 수 있다.

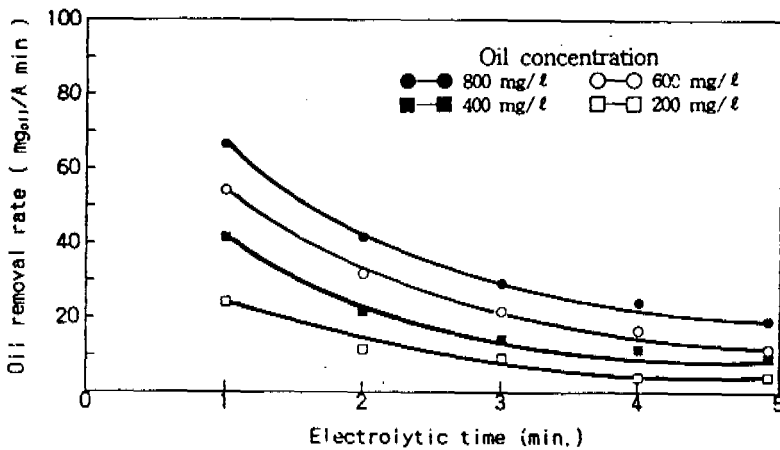


Fig. 10 Oil removal rate vs. electrolytic time at various oil concentrations with cell clearance, 6 mm and current density, 3 A/dm<sup>2</sup>.

Fig. 10은 이 실험의 결과로부터 단위전기량당의 유분제거량을 계산하여 정리한 것으로 유분농도 800 mg/l 일 때 유분제거량이 65 mg<sub>oil</sub>/ A min로 가장 높았으며, 200 mg/l의 시료는 처리 속도는 빠르나 가장 전류효율이 낮게 나타났다. 이것은 수산화마그네슘에 의한 에멀전 입자의 응집효율과 기포부상분리의 효율이 저농도보다 고농도에서 높기 때문으로 사료된다. 富田 등(1986)의 연구에서 전해부상분리 효율은 플록의 농도와 입경 및 전류밀도에 비례한다고 보고한 바 있다<sup>11)</sup>. 따라서 전해조의 용량 1.8 l, 유분농도 800 mg/l, 전류 5 A 및 처리시간 1 분일 때 (7) 식을 이용하여 전해 속도상수 K의 값을 아래와 같이 계산할 수 있다.

$$K = C_o Q / At = (800 \times 1.8) / (5 \times 1) = 288 \text{ [ mg}_{oil} / \text{A min} ] \quad (4-4)$$

$$C_o = 288 (At) / Q \quad (4-5)$$

4.4 염분농도가 전해에 미치는 영향

유분함유폐수에 혼입되어 있는 해수의 농도가 유분제거효율에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 전극간극 6 mm, 전압 20 V 에서 해수의 혼입농도를 조절해 가며 에멀전상 유분을 처리한 실험결과를 Fig. 11에 도시하였다.

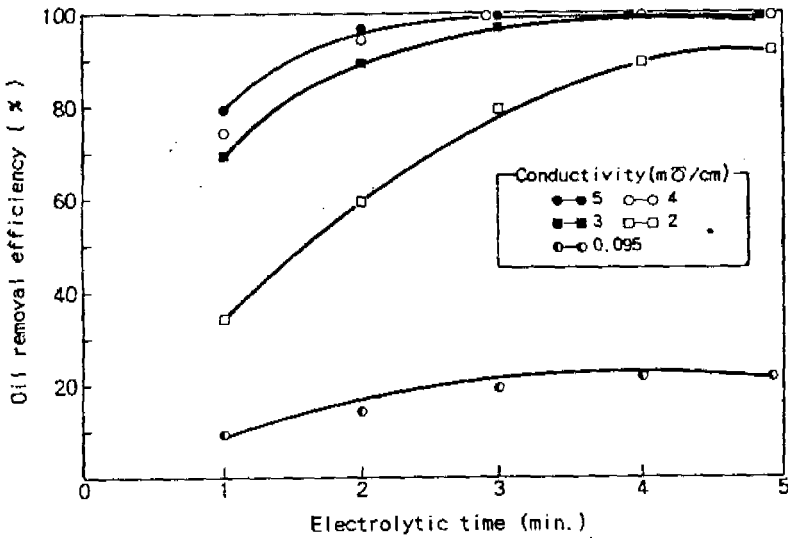


Fig. 11 Oil removal efficiency vs. electrolytic time at various conductivities with 800 mg/l of influent oil concentration, and 6 mm of cell clearance.

Fig. 11을 살펴보면 전기전도도가 3 mS/cm 이상인 경우는 전해시간 약 2 분 후에 80 % 이상의 유분제거효율을 보였으나, 전기전도도가 2.0 mS/cm 이하인 경우에는 유분제거효율이 크게 감소하여 전해시간 약 4분 후에 비로소 80 % 이상의 제거율을 보이고 있다. 이것은 일정 농도의 에멀전상 유분을 처리하기 위해서는 유분농도에 비례하여 일정량 이상의 마그네슘 이온이 필요하기 때문으로 생각되며 전기전도도는 해수농도에 비례하므로 유분제거에 필요한 해수농도는 유분농도에 비례하여 결정되는 것으로 사료된다<sup>4, 9)</sup>. 실험결과에서 전기전도도 3 mS/cm는 해수혼입농도로 대략 7 %의 해수가 혼입된 경우이므로 주어진 전해조건에서 7 %의 해수농도와 전해시간 3 분으로 유분농도 800 mg/l 의 에멀전 폐수를 15 mg/l 이내로 처리할 수 있음을 알 수 있다.

4.5 pH 의 변화

해수의 전해에 의해 수산화마그네슘이 생성되어 에멀전 입자가 응집되는 반응에서 전해

시간에 따른 pH의 변화를 Fig. 12에 나타내었다. 여기에서 pH의 시간에 따른 변화는 전해 초기에서 급상승하여 pH 10까지 증가하였다가 일정한 값으로 안정되며 일정 시간 후 다시 pH가 서서히 증가하였다. 이것으로 미루어보아 초기 전해로 인한 OH기의 증가로 수중의 pH가 급상승하지만, 이 OH기가 마그네슘이온과 결합하여 수산화 착화합물이 되어 에멀전을 응집, 부상시키는 동안은 OH기의 발생량과 소비량이 평형을 이루어 pH가 어느 정도 안정되며, 에멀전유분의 응집이 끝나면 다시 OH기의 농도가 증가하여 pH가 상승하는 것으로 생각된다<sup>11, 13, 14</sup>.

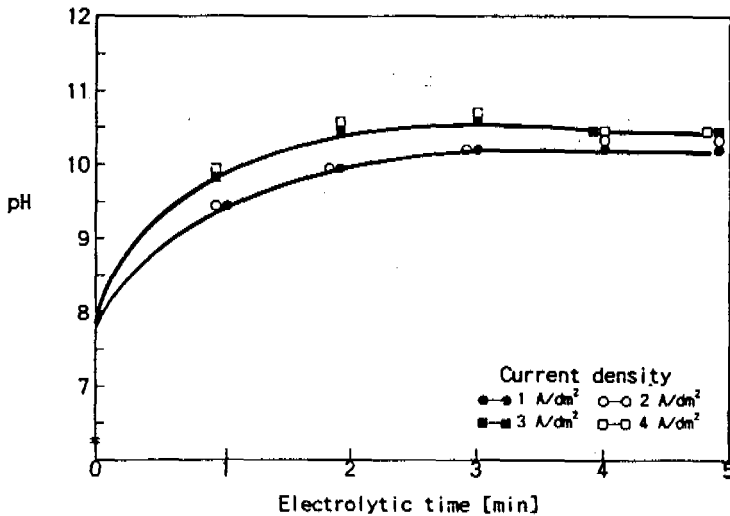


Fig. 12 pH vs. electrolytic time at various current density with 4.5 mΩ/cm of conductivity, and 6 mm of cell clearance.

## 5. 결론

선박에서 발생하는 에멀전상 유분함유폐수를 처리하기 위하여 DSA형 불용성전극인 Ti/IrO<sub>2</sub> 양극과 H-C metal 음극을 사용한 무격막 회분식 전해처리장치를 고안하고 이것을 이용하여 선박의 실패수를 처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 전해조의 특성에 대한 연구결과 전극간극 6 mm 및 전류 밀도 3 A/dm<sup>2</sup>에서 최대의 처리효율을 얻을 수 있었으며, 전해온도는 전해효율에 큰 영향을 미치지 때문에 공정의 안정성 및 신뢰성을 보장하기 위해서는 전해처리공정에서 전해온도를 일정하게 유지시키기 위한 온도조절장치가 필요한 것으로 평가되었다.
2. 에멀전상 유분함유폐수의 효율적인 전해를 위한 pH는 약산성 이하로 평가되었으며, 해수의 혼

입분율이 7% 이상일 때 90% 이상의 유분의 제거효율을 보였으며, 해수의 혼입분율은 전기전도도와 비례하는 것으로 평가되었다.

3. 유분함유패수의 유분제거량은 전기량의 증가에 비례하여 증가하였으며, 유량과 농도의 함수로서  $Q = K(At/C_0)$ 와 같이 나타낼 수 있고, 전해상수 K의 최대 값은  $288\text{mg}_{\text{oil}}/\text{A min}$ 으로 나타났다.

## 6. 참고문헌

1. "1973/78 海洋汚染 防止協約," 海事法令編纂會, pp.51, (1985).
2. 瀬尾 正雄, "海洋 油濁處理," 産報, pp.34, (1973).
3. 小川 勝, "海洋の 油 汚染," 海文堂, pp.15,108, (1975).
4. "Marine pollution and it's control", McGraw-Hill, pp.135, (1979).
5. 平野 敏行, "海の環境科學", 恒星社 厚生閣, pp. 147 (1986)
6. 朴勝祚, 金仁洙, "MHD 水處理方式에 의한 에멀전油分の 除去", 韓國舶用機關學, 會誌, 17卷, 4號, (1993).
7. 朴勝祚, 金仁洙, "電氣化學的 方法에 의한 에멀전油分の 除去", 大韓環境工學會誌, 第14卷 4號, (1992).
8. 久慈 陽一, "含油廢水の 電解處理法," *Chemical Engineering*, Feb, (1975).
9. Kamer, G. R., Buyers, A., and Brownlee, B., "Electrolytic Treatment of Oily Wastewater", Proc. of the 34th Industrial Waste Conference, Purdue Univ., pp.673-680, (1979).
10. 安部珪司, 富田 繁, 松田芳人, 寺島一生, "乳化油排水の 電解處理", 工業用水, No.346, pp.9-18, (1987).
11. 富田 繁 "含油排水の 高度處理" 用水と 廢水, Vol.28, No.10, pp.1024-1034, (1986).
12. 石川 正, "Emulsion型 含油廢水處理," *Chemical Engineering*, pp.35, Mar.,(1975).
13. Kenjiro Yanagase and Tetsutaro Yoshinaga and Kentaro Kawano "Influence of manganese ion on the direct electrolysis of sea water -especially, on the DSA electrode.", *Denki Kagaku*, Vol.50, No.3, pp.280-282, (1982).
14. Tetsutaro Yoshinaga and Kentaro Kawano and Kenjiro Yanagase and Hiroshi Murakami. "Influence of manganese ion on the current efficiency in the direct electrolysis of sea water - On the Ti-electrodes coated by noble metals (oxides).", *Denki Kagaku*, Vol.51 No.6, pp.493-494, (1983).