工學碩士 學位論文

# CPI모듈과 충전복극전해방식에 의한 에멀젼상유분함유폐수처리

Treatment of Emulsified Oil Wastewater Combined CPI Module and Packed Bed Bi-Polar Electrolytic Process

指導教授 金 仁 洙

1999年 12月

韓國海洋大學校 大學院

土木還境工學科 金 玉 子

# 목 차

목차 ........ i

List of Figures ........ iii

List of Tables ........ vi

Abstract ........ vii

Ⅰ. 서 론 ........ 1

1.1 연구배경 및 기대효과 ........ 1

1.2 유분함유폐수 발생 및 처리현황 ........ 3

Ⅱ. 이론적 배경 ........ 6

2.1 에멀젼의 안정성 ........ 6

2.2 전해처리 메카니즘 ........ 7

2.3 알루미늄전극전해에 의한 에멀젼 폐수처리 ........ 13

2.4 전해처리 방해물질과 촉진물질의 영향 ........ 15

Ⅲ. 실험 ........ 17

3.1 실험장치 ........ 17

3.2 시료 ........ 23

3.3 실험 및 분석방법 ........ 25

Ⅳ. 결과 및 고찰 ........ 26

4.1 부상유 및 분산유의 분리성능 ........ 26
4.2 회분식 전해처리 ........ 29
4.3 연속식 전해처리 ........ 33
4.3.1 pH 및 온도변화 ........ 33
4.3.2 전기전도도 및 제타전위의 변화 ........ 35
4.3.3 무격막전해처리와 충전복극전해처리의 비교 ........ 37
4.3.4 전극의 종류에 따른 전해처리의 영향 ........ 39
4.3.5 전극간극의 변화에 따른 영향 ........ 43
4.3.6 유분농도와 처리유량의 영향 ........ 45

Ⅴ. 결론 ........ 47

참고문헌

감사의 글

# List of Figures


Fig.1.1 Gallons of Annual Spilled Oil according to Size Range ········· 5
Fig.2.1 The Time Course of Conductivity in Electrolytic Reaction ··· 12
Fig.3.1 Schematic Diagram of a Testing Equipment for CPI Module ·· 18
Fig.3.2 A Pilot Plant with the CPI Module Used in this Study ······ 19
Fig.3.3 Schematic Diagram of Experimental Apparatus for the Packed Bi-Polar Electrolytic Process ········································ 20
Fig.3.4 Illustrated Diagram of the Packed Bed Bi-Polar Media ······· 21
Fig.3.5 A Pilot Plant with Packed Bed Bi-Polar Electrolytic System Used in this Study ··········································································· 22
Fig.4.1 The Change of Limit Wastewater Velocity and Cross Sectional Area Depending CPI Module clearances ················· 28
Fig.4.2 The Variation of pH and Temperature in accordance with Electrolysis Time in Batch Electrolytic Reactor (Running Condition : Conc. 231.8ppm, Platimum Anode, Clearance 45mm, Flow Rate , Flow Rate 0.2ℓ/min) ·········· 30
Fig.4.3 Time Course of TOC Removal Efficiency(%) and Current Efficiency in the Efficient During the Electrolysis of the Emulsified Oil Wastewater in Batch Reactor (Running Condition : Conc. 231.8ppm, Platinum Anode, Clearance 45mm, Flow Rate 0.2ℓ/min) ·································· 31

Fig.4.4 Time Course of Conductivity and Zeta-Potential in the Efficient During the Electrolysis of the Emulsified Oil Wastewater in Batch Reactor
(Running Condition : Conc. 231.8ppm, Platinum Anode, Clearance 45mm, Flow Rate 0.2ℓ/min, Conductivity 500μS/cm) ............ 32
Fig.4.5 The Variation of pH and Temperature(℃) Depending on the Current Density of Effluent Wastewater During Packed Bed Bi-Polar Electrolytic Process
(Running Condition : Conc. 500ppm, Platinum Anode, Clearance 25mm, Flow Rate 0.15ℓ/min) ............ 34
Fig.4.6 The Variation of Conductivity and Zeta-Potential Depending on the Current Density of Effluent Wastewater During Packed Bed Bi-Polar Electrolytic Process
(Running Condition : Conc. 500ppm, Platinum Anode, Clearance 25mm, Flow Rate 0.15ℓ/min) ............ 36
Fig.4.7 Effect of Current Density on TOC Removal Rate(%) of Packed Bed Bi-Polar Electrolysis and Non-Packed Bed Electrolysis System
(Running Condition : Conc. 200ppm, Ruthenium Anode, Clearance 25mm, Flow Rate 0.15ℓ/min) ............ 38
Fig.4.8 Effects of Species of Anodes on the Current Efficiency During the Electrolysis Process in the Presence or Absence of the Packed Bed Media
(Running Condition : Conc. 200ppm, Clearance 25mm, Flow Rate 0.15ℓ/min) ............ 40

Fig.4.9 Effects of Species of Anodes and Current Density on Current Efficiency
(Running Condition : Conc. 200ppm, clearance 25mm, Flow Rate 0.15ℓ/min) ............ 41
Fig.4.10 The Influence of Species of Anodes on the TOC Concentration in the Efficient Depending on Current Density.
(Running Condition : Conc. 500ppm, Clearance 15mm, without Media, Flow Rate 0.15ℓ/min) ............ 42
Fig.4.11 Effect of Clearances of Electrodes on TOC Removal Rate in the Efficient of the Treated Emulsified Oil Wastewater
(Running Condition : Conc. 500ppm, Platinum Anode, Flow Rate 0.3ℓ/min) ............ 44
Fig.4.12 The Variation of TOC Concentration(ppm) Depending on the Flow Rate(ml/min) of the Emulsified Oil Wastewater
(Running Condition : Conc. 200ppm, 500ppm, 1000ppm, Platinum Anode, Current 0.7A, clearance 45mm) ............ 46

# List of Tables

Table 3.1 Specification of A-Bunker Tested in this Study .................. 23
Table 3.2 Specification of B-Bunker Tested in this Study .................. 24
Table 3.3 Specification of Emulsion Sample Tested in this Study .... 24

# ABSTRACT

As the demand for crude oil and oil product increases, various oil pollution accidents occur during processing and handling the oil and its derivatives, hence making the environment more vulnerable to them. Emulsified oil wastewater, in particular, is relatively hard to treat because of its electrolytic stability. In general the emulsion is water-stable electrochemically in the presence of emulsifier so that the air-floating methods used in the treatment of free or dispersed oils and gravitational oil-water separation techniques such as Corrugated Plate Interceptor and Parallel Plate Interceptor developed by American Petroleum Institute do not appear to be efficient in its treatment.

This study was carried out to design a process for efficient treatment of an emulsified oil wastewater and to determine optimal operation conditions of the treatment process. To accomplish there tasks, a combined system of CPI and bi-polar electrolysis was employed to remove free and dispersed oils, and then to electrochemically remove the emulsified oils.

The removal efficiency of free and dispersed oils was diminished as clearance of the CPI module increased. The optimum clearance was 6 mm and limit velocity was determined as 0.67 $\ell$/min. The treatment efficiency was also diminished in accordance with an decrease of the module angle. The maximum angle to be used was 45 degrees when

a clearance of 6 mm and flow rate 0.26 ℓ/min was employed. The break point was determined on the basis of electrolysis effects in batch reactor with packed bed bi-polar electrolytic system. This point could be used as an optimum condition in designing the electrolytic process. There was little difference in the electrolysis treatment efficiency showed depending on the kinds of anodes. However, the packed bed electrolysis system was a better efficiency than the non-packed bed. Emulsified oil wastewater removal efficiency decreased as clearance of electrodes increased in the packed bed electrolysis system. Here, the optimum clearance is 55 mm. Under a defined condition of conductivity and current density, the emulsion treatment efficiency was logistically decreased as concentration of the emulsified oil and the influent flow rate of the emulsified oil increased in the treatment system.

This study will contribute to the development of economical electrolytic treatment system of emulsified oil wastewater that utilizes inexpensive packing media.

# Ⅰ. 서 론

## 1.1 연구배경 및 기대효과

오늘날 석유자원은 선박, 자동차 및 각종 기계의 연료유나 윤활유 등으로 광범위하게 사용되고 있으며 그 수요가 매년 10 20% 씩 증가하는 추세이다. 우리 나라의 석유소비 규모가 1993년에 이미 세계 10위 권에 진입하여 국내 석유정제 능력이 크게 확장되었고 석유수입 규모도 급격히 증가되는 추세이다.[2] 이와 함께 원유를 함유하고 있는 지층으로부터의 자연적인 유출과 원유 수송중의 사고 및 선박으로부터의 유출로 인해 연간 약 600만 톤 이상의 유류가 환경을 오염시키고 있는 실정이며 과거와 비교하여 유류 유출 사고 건수는 점차 감소되는 추세이지만 유조선 등이 대형화되면서 한 번 사고가 발생하면 대량의 유류가 해양으로 유출되어 해양생태계의 파괴위험성은 날로 증가하고 있다.[1] 이에 따라 국제협약인 MARPOL 규정은 선박으로부터의 배출 유분농도를 15 ppm 으로 규제하는 등 해양오염에 강력히 대처하고 있으나 강화된 법규에 비해 기존의 유수분리장치들의 성능이 규제치에 미달하거나 실용성이 부족하여 선원들이 유수분리기의 사용을 기피하고 무단으로 유분 함유폐수를 해양에 방류하는 경우가 많아 해양오염의 큰 원인이 되고 있다.

또한 철강이나 비철금속, 금속제품, 전기 기기, 수송기계, 정밀 기기 산업 및 세차장 등 대부분 육상으로부터 발생하는 에멀젼상 유분함유폐수는 현재 발생량의 거의 절반정도가 위탁처리에 의존하는 등 처리에 어려움을 겪고 있으며 응집 침전법이나 가압부상법, 흡착법, 소각법, 생물학적 처리법 등 기존의 처리방식으로는 그다지 큰 효과를 기대할 수 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 기존 유수 분리기의 제반 사용상의 문

제점을 해결하기 위하여 CPI (Corrugated Plate Interceptor) 중력여과방식에 의해 부상유 및 분산유를 제거하고 2차 처리공정으로 전해산화응집공정을 도입하여 에멀젼상유분함유폐수를 전기 화학적으로 산화시킴에 의해 에멀젼을 파괴시키는 메카니즘으로 접근하여 잔류 오염물질을 방류수 수질기준까지 제거시키는 공정을 개발하고 그 최적설계인자를 도출하고자 하였다. 에멀젼상 유분함유폐수의 전해처리에는 활성탄과 알루미늄을 혼합한 메디아[11]를 제작하여 전극사이에 충전시킨 형태의 충전복극전해공정을 도입하였으며 불용성전극에서 공급되는 직류전원이 소모성 메디아의 복극전해과정을 유도시켜 전해산화와 동시에 알루미늄이온에 의한 전해응집을 통해 에멀젼이 파괴되고 응집되는 공정을 구상하였다. 이때 사용된 전극은 음극으로는 티타늄(Ti) 전극을, 양극으로는 티타늄(Ti) 기판 위에 파라듐(Pd), 루테늄(Ru), 백금(Pt), 이리듐(Ir) 및 파라듐(Pd), 루테늄(Ru), 이리듐(Ir)이 혼합되어 도포된 DSA전극을 사용하였으며 최적의 전극간극과 유량 등을 실험을 통해 도출하여 각종 설계인자로 활용하고자 하였다. 이들 DSA 전극은 산소 과전압과 염소 과전압이 낮고, 산·알칼리에 대하여 내식성이 강하며, 전기전도성이 높은 전극으로[12] 식염전해[13][14]공정이나 수처리공정[12-18]에 많이 활용되고 있다.

본 실험의 결과를 활용하면 유수분리기에 대한 국내외 해양오염방지법을 충족시킬 수 있고, 기술의 해외의존성을 탈피할 수 있으며, 또한 값싼 재질의 메디아를 사용하여 부상유와 분산유 및 에멀젼함유폐수를 동시에 처리할 수 있으므로 경제적이며 낙후된 국내 전기화학관련산업의 경쟁력을 강화시키는 측면에서 그 효과가 기대된다.

## 1.2 유분함유폐수 발생 및 처리현황

세계적으로 대형 해양오염사고들을 살펴보면 영국의 1967년 Torrey Canyon호 사고, 1979년 Atlantic Empress 사고, 1993년 Braer 사고, 1996년 Sea Empress호 사고, 프랑스의 Amoco Cadiz호 사고 등이 있으며, 1989년 미국의 알래스카에서 발생한 Exxon Valdez호 사고가 피해규모 면에서 가장 큰 것으로 알려지고 있다.

세계의 년간 해양유류오염사고의 통계자료에 의하면 세계의 연평균 유류유출사건은 Fig.1.1 에서와 같이 2,020건으로 그 유출양은 약 30만톤에 달하고 있으며, 1992년의 총유출양 113만톤에서 1997년에는 136건에 17만톤으로 유류유출양은 점차 줄어드는 추세이다.[5]

우리 나라의 경우 1991년부터 1996년까지 발생한 해양오염사고는 Sea Prince호 사건을 위시하여 1,958건에 유출양은 3만톤에 달하고 있으며 매년 평균 326건 이상의 유류유출사고가 발생하고 있다.[1]

에멀전상 유분함유폐수의 경우 평균 배출량이 철강 42,000톤/년(18건), 비철금속 14,000톤/년(10건), 금속제품 11,000톤/년(13건), 전기 기기 7,300톤/년(15건), 수송기계 7,000톤/년(52건)으로 금속 관계가 많고 기계관계는 적으나 이것은 공장 규모, 작업 내용에 따라 다르며, 업종별 배출총량은 철강, 수송 기계가 가장 많고 비철금속, 금속제품은 수송기계의 절반 이하이다. 또한 폐수의 유분 농도는 비철금속 20,000 mg/ℓ, 금속제품 19,000 mg/ℓ, 수송기계 17,800 mg/ℓ, 전기 기기 9,300 mg/ℓ, 기계기구 7,500 mg/ℓ, 철강 7,300 mg/ℓ, 정밀 기기 7,200 mg/ℓ이며 평균 13,400 mg/ℓ로 거의 1 2% 농도로 배출되고 있다.

이들 폐수를 처리하는 방법으로는 소각법이 가장 많이 사용되고 있으며 이어서 화학적 처리, 물리적 처리, 생물학적 처리의 순으로 처리되고 있다.

한편, 현재 사용되고 있는 유수 분리기는 API (American Petroleum Institute), PPI (Parallel Plate Interceptor), CPI (Corrugated Plate Interceptor) 등의 중력분리방식과 필터여과방식이 주종을 이루며 기타 공기 부상법, 가압 부상법, 초음파 조사법 등이 있다.[6)7)] 중력분리방식은 유분 배출의 규제치가 100 ppm인 경우에 사용할 수 있으며 단독으로는 거의 사용되지 않는다. 필터여과방식은 필터의 재질에 따라서 다소 차이는 있으나 평균적으로 처리수중의 유분 농도를 15 ppm 까지 분리할 수 있다. 그러나 현재 사용되고 있는 필터여과방식 유수 분리장치는 연속 사용할 경우 필터의 세공이 기름 및 기타 협잡물로 막혀 자주 교체하거나 소제해 주어야 하는 단점과 필터의 교체비용이 문제가 된다.[8)9)10)] 공기 부상법은 기포의 크기가 500  1,000 ㎛ 정도로 크고 폭기에 의한 유속이 빨라 에멀젼 폐수의 경우 부상 플록이 파괴될 위험이 크며 계면활성제의 사용으로 인한 2차 오염을 유발할 수 있다. 가압 부상법은 응집제 첨가와 설치비 증가 등 경제적 비용이 문제가 될 수 있다. 초음파조사에 의한 유분 제거방식은 유분 분리성능이 우수하므로 처리가 곤란한 유탁에 적합하나 고가이고 대용량화할 수 없는 결점이 있다. 활성오니의 응집 침강성을 이용한 생물학적 유처리 방식은 저농도 분산유나 에멀젼상 유류 처리에는 효과적이나 부상유에 대해서는 기름이 미생물 Floc 에 흡착되어 산소 전달율을 저하시키고 슬러지 침전율을 악화시키므로 사용이 제한된다. 전해처리법은 알루미늄을 양극으로 또한 타 금속을 음극으로 하여 수중에 설치하고 직류전원을 공급하는 방법으로 알루미늄 양극으로부터 발생되는 알루미늄 이온이 유분을 응집시키고 음극에서 발생된 수소와 양극에서 발생되는 산소 등의 전해가스에 의한 기포를 이용하여 유분을 부상분리할 수 있다. 이와 같이 알루미늄 전극을 이용한 전해처리법은 기포부상법과 전해응집의 효과를 동시에 발휘할 수 있어 유효한 방법이긴 하나 실용상 대량 처리능력이 부족하고 전극의 부동태화로 인

한 전극표면의 산화피막이 형성되어 처리효율이 감소하게 되는 단점이 있다.

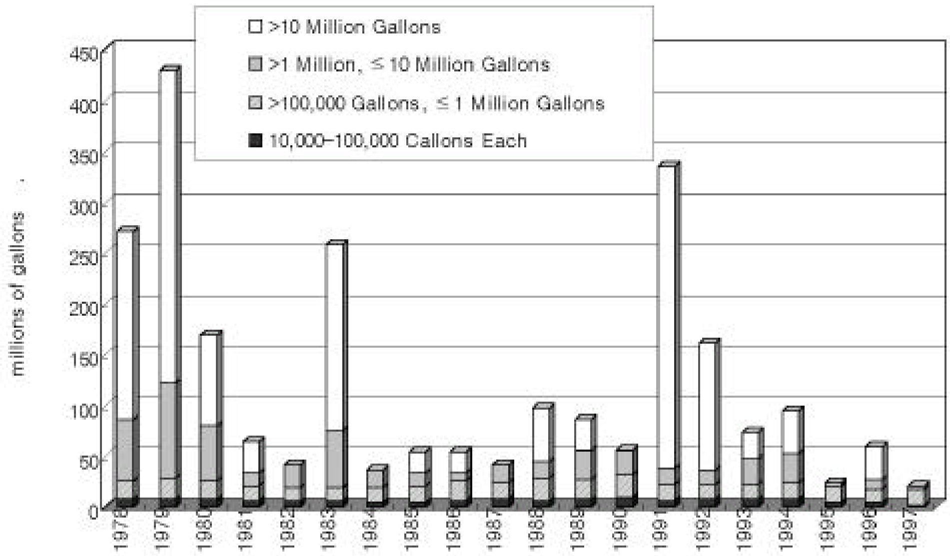



Fig.1.1 Gallons of Annual Spilled Oil according to Size Range5)

# II. 이론적 배경

## 2.1 에멀젼의 안정성

폐수 중에 함유된 유분은 그 형태에 따라 부상유, 분산유, 유화유로 나눌 수 있다. 부상유는 문자 그대로 수면상에 부유하는 기름이며 분산유는 유분이 작은 유적을 이루어 수중에 산재되어 있는 형태로서 이 유적의 입경은 비교적 크고 장시간 안치하면 부상하여 부상유가 된다. 유화유는 수중에 분산된 기름입자의 직경이 0.1 10 ㎛ 정도로 매우 작고 중력과 Van der Waals 인력 그리고 반발력이 서로 평형상태에 있어 장시간 방치하여도 부상하지 않고 물과 분리되지 않는 기름을 의미한다. 에멀젼 입자는 전기적으로 부전하로 대전되어 기름 입자 사이에 전기적 반발력으로 인해 서로 결합할 수 없고 물의 점성과 평형상태로 분산되어 있어서 그 표면이 점차 활성화되어 물분자와 화학적 결합을 이루면서 안정화된다.[20]

에멀젼 입자가 서로 가까워지면 그 전기 이중층이 무거워지고 입자 사이의 반발력 VR 과 Van der Waals 인력 VA 에 의한 전체 힘은 (2-1)식과 같이 두 힘의 합력 VT 로 나타난다.

$$VT = VR + VA \qquad (2\text{-}1)$$

반경 a 인 두 구형 기름입자가 최단거리 h0 에 위치해 있을 때 반발력 포텐셜 VR(ξ) 는 다음과 같다.

$$VR(\xi) = 4.62 \times 10^{-6} \frac{2\phi^2}{Z^2} \exp(-ka\xi) \qquad (2\text{-}2)$$

$$(\xi = 2h0/a)$$

제타전위값이 클 때 전기적 반발력을 갖게되어 에멀젼이 전기적으로 안정하게 되고 그 값이 0이거나 입자간 van der waals 결합력을 이길 만큼 크지 못할 때 에멀젼의 상태가 불안정하게 된다.

대부분의 콜로이드는 증류수나 수돗물같이 이온농도가 작은 수용액중에서는 안정한 상태를 유지하며 제타전위는 대략 -14 mV 에서 -30 mV 범위에 있다. 제타전위가 이보다 아주 작을 때는 응집되나 약간 작거나 클 때는 응집과 분산 상황이 뚜렷하지 못하여 정확히 그 안정성을 판정하기 어렵게 된다.

## 2.2 전해처리 메카니즘

메디아를 사용하여 전해 처리하는 동안 반응조 내의 전 용존 고형물의 양을 전기전도도로 측정하여 나타낸 Fig.2.1 에서 초기 용존 물질에 의한 전도도 1.3 μS/cm 에서 전해가 시작되어 용존 고형물질이 금속이온의 응집에 의해 감소되다가 Break Point C를 지나면 다시 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. C점은 에멀젼 처리가 완료된 시점과 동일하므로 이 점 이후의 전도도 증가는 전적으로 수중의 $Al^{3+}$ 이온농도의 축적에 기인하는 것으로 판단된다. 염소살균에서의 분기점과 같이 알루미늄 전해 응집 과정에서도 주어진 유분 농도와 처리수량 및 $Al^{3+}$ 석출속도에 관련한 함수로서 분기점 C가 주어지며 이 점에서 적정전해처리가 일어난다. 전 고형물 농도의 변화는 전류밀도의 크기에 따른 1차 식으로 평가되며 그

증감은 지수함수적으로 변화한다.

즉,

$$C = \frac{k\ A\ \ t}{Q} \qquad (2\text{-}1)$$

여기에서 C : 전 용존 고형물 농도(금속이온농도)

k : 전해속도상수[mg/A・min]

Q : 전해조 용량

A : 전류

t : 전해시간

또한 금속이온은 Faraday 법칙에 의해 전해전류 A에 비례하여 계속 발생하며 발생량 중의 전부 또는 일부가 수중의 에멀젼 입자와 응집 침전되고 유출수의 유출되는 양에 의해 다음과 같이 물질수지가 해석된다.

금속이온농도 = 금속이온 발생량 - 유출수의 유출분 - 응집 침전분 (2-2)

금속이온생성량은 수중의 하이드록실기와 반응하여 수산화물이 되며 이것이 에멀젼과 결합하여 착이온을 형성한다. 전해에 의한 하이드록실기의 생성은 전적으로 전류A에 비례하며 처리수내의 금속이온농도를 Cm 이라 하면 수산화물의 농도 Ca 는 다음과 같다.

$$C_a = K\ A\ C_m \quad [\ K\ :\ \text{전해속도상수}] \qquad (2\text{-}3)$$

만약 처리수중에 금속이온 농도가 충분하다면 금속수화물농도는 전적

으로 전류 A에 비례하게 되며 전해조 용량을 Q, 전극사이를 통과하는 유체의 속도를 V, 통전 시간을 t 라 할 때 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$C_a = C_aV + \frac{Q_d C_a}{dt} \qquad (2\text{-}4)$$

(2-2)식의 물질수지에서 분기점 전해처리가 되기 위해서는 유출수의 유출분이 0이 되고 KACm = 0 이 되는 조건, 즉 응집 침전되는 금속이온의 농도가 K(At)/Q = 0 이 되는 조건이 최적전해조건이 된다.

전해속도상수 K 는 전해질의 종류 및 전극재질에 관계되는 상수이고 인위적 조절이 가능한 부분은 전류밀도와 유출량 제어와 유입수량 조절로 이루어지는 통전시간 t 이므로 에멀젼의 전해처리에서는 전류밀도와 유입수량의 변수로서 최적전해조건(분기점 전해처리)을 찾는 실험이 선행되어야 한다.

연속식 전해조 에멀젼 폐수를 처리할 경우 위의 식은 다음 세 가지 경우로 나누어진다.

1) $Al^{3+}$이온의 유출속도가 0인 경우는 회분식으로 실험할 경우와 같이 에멀젼 농도 C0 인 폐수처리에 필요한 시간을 t0라 하면

$$C_o = K\frac{A\ t_0}{Q} \qquad \left(K = \frac{F'}{r}\right) \qquad (2\text{-}5)$$

2) 완전혼합으로 가정하면 유출되는 Al농도와 전해조 내의 Al농도가 같아져서 체류시간을 θ(θ = Q/v)라 하면 시간 0 t까지 전해조 내의 $Al^{3+}$농도가 유분 제거 가능한 농도에 도달했다면

$$C_0 = K \frac{A}{Q} \theta (1 - e^{-t/\theta}) \qquad (2\text{-}6)$$

**이 때 필요한 전기량농도를** At'/θ**라 하면**

$$t = \theta \ln[\theta/(\theta - t_0] \qquad (2\text{-}7)$$

3) **완전혼합이지만** Al**이온의 유출농도** CA'**가 전해조 내의** Al**이온농도** CA' **보다 높은 경우** CA' = aCA, 0 < a < 1**로 두면** (2-6)**식은**

$$C0 = K \frac{A a \theta}{Q} (1 - e^{-t/a\theta}) \qquad (2\text{-}8)$$

**이 때 필요한 전기량농도를** At"/Q**라 하면**

$$t'' = a\theta \ln(a\theta - t0) \qquad (2\text{-}9)$$

**실제의 기포부상 전해조는 조내의 흐름이 완전혼합이라기보다 오히려** Two Tank-in Series flow **에 가까우므로 그때의 전해시간을** t" **라 하면**

$$t'' = \frac{\theta}{2} \ln \frac{\theta + 2t''}{\theta - t_0} \qquad (2\text{-}10)$$

**와 같이 표시되며 이때 필요한 전기량 농도는** (2-7)**식의 경우보다 항상 높아야 한다. 그리고** (2-8)**식의 경우도 실제는** Al **이온의 유출농도가 조내의 농도보다 항상 높은 것은 아니며** CA'>CA **인 경우도 가끔 발생한다. 이런 것들을 고려하여 전해처리효율의 파라미터로서** a **가** 1**에 가까**

울수록 전해의 효율이 높다고 생각된다. 또한 $a \leq 1$ 일 경우 (2-9)식으로부터

$$a\theta \geq t_0 \qquad (2\text{-}11)$$

다시 말하면 $$\frac{aA}{v} \geq \frac{C_0}{K} \qquad (2\text{-}12)$$

와 같이 나타낼 수 있다. 특히 (2-12)식은 연속식 전해의 필수조건이 된다. 예를 들면 $C_0$ 가 1 g/ℓ 의 경우 A/v > 1.7 2.0 (A・min/ℓ) 이어야 한다. 또 이 수치 이상에서도 전류가 매우 작거나 체류시간이 작을 때 a 값이 작아지는 경향이 있으므로 A/v 값은 실제로 상기의 수치보다 상당히 높아야 할 필요가 있다.

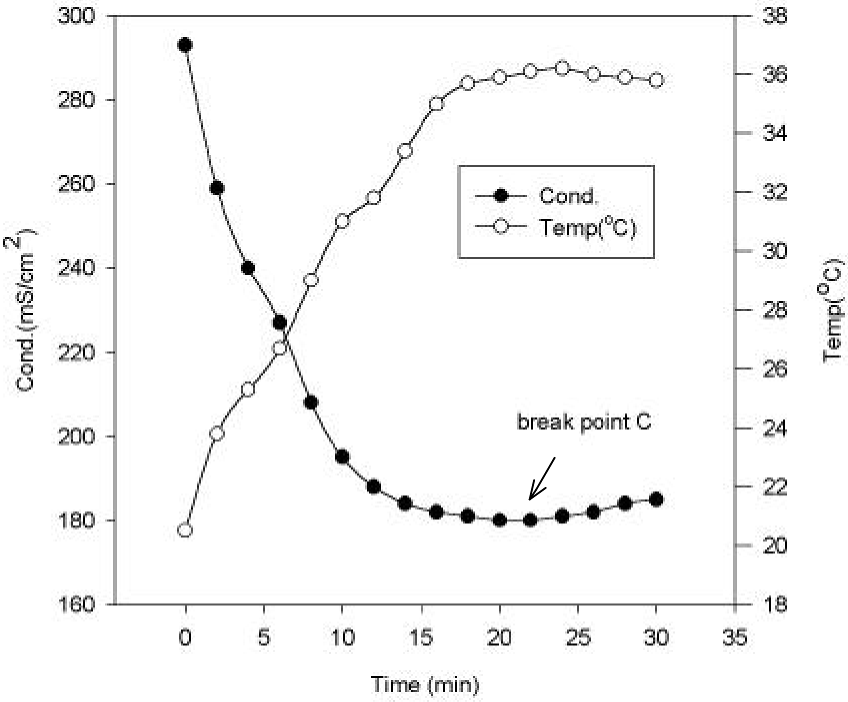



Fig.2.1 The Time Course of Conductivity in Electrolytic Reaction11)

## 2.3 알루미늄전극전해에 의한 에멀젼 폐수처리

종래의 유분 전해처리에서는 주로 Al 전극이 사용되었는데 이것은 $Al^{3+}$ 의 응집력이 크기 때문이다. 그러나 전극의 부동태화나 부식 등의 문제로 이러한 용해성 전극은 실용화되지 못하였다. 1970년대에 Tadashi[21] 등은 알루미늄전극과 스텐레스 음극 사이에 미소간극 (0.5-1mm) 을 두어 그 사이를 에멀젼 폐수가 고속으로 흐르게 하여 피막세척효과를 발생시키는 방법을 제시하였다. 또한 富田[22] 등의 연구에서 알루미늄전극으로 전해처리할 때 500 ㎎/ℓ 이상의 NaCl 을 주입함에 의해 전극의 부동태화를 방지하였으며 비이온성 계면활성제에 의한 에멀젼 유분도 탄닌산 등을 첨가하여 효과적으로 전해처리할 수 있음을 보고하였다.

국내에서는 한외 여과막이나 섬유질 필터, $Fe_3SO_4$ 등 여러 가지 여과재와 흡착재를 이용한 방법[23]과 가압 부상법 등이 보고되었으며 朴[24,25] 등에 의한 에멀젼상의 유분 제거 공정이 보고된 바 있다.

최근에는 티타늄 기판 위에 이리듐, 폴로늄, 루테늄 및 망간 등의 산화물을 피복한 DSA (Dimensionally Stable Anode) 계통의 불용성전극이 전해처리에 사용되고 있다. 본 연구에서는 불용성전극에 알루미늄-활성탄 메디아를 충전하여 절삭유에 의한 에멀젼상 유분함유폐수를 전해처리하였으며 이때의 반응은 주로 $Al^{3+}$에 의한 $Al(OH)_3$ 가 에멀젼 입자와 반응하여 다음 반응식과 같이 부의 전하를 가진 거대한 이온을 형성함에 의해 에멀젼 입자가 제거된다.

양극반응 : $Al^{3+} + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + H^+$ (2-13)

음극반응 : $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ (2-14)

전체반응 : $2Al^{3+} + 4H_2O + 2e \rightarrow 2Al(OH)_3 + H_2$

에멀젼 입자는 통상 음의 전하를 띠고 있으므로 에멀젼 입자를 $E_o^{n-}$로 표시하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Al(OH)_3 + E_o^{n-} \rightarrow [Alx(OH)y(E_o)z]^{m-1} \quad (2-15)$$

단, $m = y + nz - 3x$

처리수중의 에멀젼 입자농도와 전해에 의해 Anode 에서 발생하는 OH- 의 농도가 충분하다면 $Al^{3+}$ 이온농도는 (2-15)식의 반응에서 속도결정단계가 되어 처리효율을 좌우하는 요소가 된다. 처리수에 적정량의 $Al(OH)_3$ 농도를 유지하기 위해서는 물의 전해에 의해 발생하는 OH- 이온의 농도와 해수농도에 의한 $Al^{3+}$ 의 농도를 조절해야함을 알 수 있다. 지금 W gr 의 에멀젼상 유분의 처리에 필요한 $Al^{3+}$ 의 양을 Wr (r은 비례상수)라 하면 Faraday의 법칙으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Wr = FAt \quad (2-16)$$

여기에서 A 는 전류, t 는 통전 시간, F 는 Faraday 상수로부터 환산된 상수이며 $Al^{3+}$ 발생전해반응의 전류효율을 나타낸다. 에멀젼상 유분의 초기농도를 Co ㎎/ℓ, 용량을 Q ℓ/min 라 하면

$$W = CoQ \quad (2-17)$$

$$Co = \left(\frac{F}{r}\right)\left(\frac{At}{Q}\right)$$

$$= K\left(\frac{At}{Q}\right) \qquad \left(K = \frac{F}{r}\right) \quad (2-18)$$

즉, 농도 Co인 에멀젼상 유분을 처리하기 위해서는 에멀젼 폐수의 단위 용적당 At [A・min] 만큼의 전기량이 필요하며 이때의 전해시간 t와 전해상수 K 는 최적전해조건을 구하는 회분식 실험으로 구할 수 있다.

## 2.4 전해처리 방해물질과 촉진물질의 영향

전해처리의 방해는 전극의 부동태화와 전해의 지연으로 대별된다. 전극의 부동태화는 전극으로 사용한 알루미늄의 표면에 불용성 피막이 생성되어 알루마이트화되는 것으로 전극 저항이 증대하며 전류가 흐르지 않게 된다. 이 부동태화를 초래하는 가장 중요한 원인은 알루미늄과 불용성염을 형성하는 물질의 존재로서 전형적인 것은 수산염, 인산염, 탄산염이며 이들이 비교적 높은 농도로 존재하면 전해처리 시작후 1분 이내에 전류 값이 1/4 내지 1/5이하로 낮아져 수산화 알루미늄의 생성이 미약하여 처리효율이 급격히 저하된다. 安部[26] 등의 연구에 의하면 이와 같은 전극의 부동태화는 전해액에 지지염으로 NaCl 을 첨가함으로써 거의 완전히 방지할 수 있다고 보고하고 있다. 그러나 이와 같이 짧은 시간에 부동태화하는 경우도 있지만 장기간 사용 후에 전류의 흐름이 감소되는 현상은 많은 양의 Slime 이 전극에 부착하기 때문이며 이러한 전해 지연은 직접 전극 표면에 피막을 형성하지 않으나 에멀젼 함유 콜로이드가 응집하기 전에 용출된 알루미늄을 소비하는 물질의 존재에 의한 것으로 이들은 미량 또는 NaCl 의 존재하에서도 에멀젼 함유의 전해를 지연시키거나 방해한다.

인산염, 초산, 옥시산, 지방산화(예, 올레인산 칼륨 등), 페놀 유도체(예, 살리칠산, 탄닌산 등) 등은 잘 알려진 전해방해물질이며 이중 술폰산류, 안식향산, 단백질, 아미노산 등은 방해하지 않는다. 이러한 방해 물

질은 용출된 알루미늄을 직접 소비하는 경우가 많으므로 장시간 전해하면 처리 가능하지만 경제성이 없어지므로 폐수 중에 공존할 가능성이 있는 방해 물질의 영향을 억제하고 에멀전 함유 폐수의 전해를 촉진시키기 위하여 지지 전해질로써 칼슘염을 이용하거나 NaCl 과 함께 칼슘염을 첨가하는 것이 고려되고 있다. 즉 지지염으로 $CaCl_2 \cdot 10H_2O$ 를 약 500 ㎎/ℓ 첨가하면 전술한 방해 효과는 거의 제거되며 전해액의 여과가 용이해져 유분 농도를 10 ㎎/ℓ 이하로 처리할 수 있으며 또한 식염과 공존시키는 칼슘염으로써 황산칼슘을 이용해도 충분한 효과가 있다.

황산 칼슘은 방해 물질에 의한 영향을 억제할 수 있으며 방해 물질이 존재하지 않을 때는 전해 촉진으로 이용할 수 있다. 1,000 ㎎/ℓ 인 에멀전함유의 모델 폐수를 1,000 ㎎/ℓ 의 NaCl 존재하에서 전해하는 경우 무첨가에서는 전기량 농도가 약 1.65 A・min/ℓ를 필요로 하지만 황산칼슘을 첨가하면 전기량 농도는 대폭 감소한다. 철을 전극으로 이용하는 경우 상기와 동일한 조건하에서 필요한 전기량 농도는 약 8.5 A・min/ℓ 로 알루미늄 전극의 약 5배를 필요로 하지만 황산칼슘의 첨가로 전해가 상당히 촉진된다. 또한 탄산칼슘과 경질마그네시아를 각각 500 ㎎/ℓ 정도 첨가함에 의해 필요전기량을 대폭 줄일 수 있으며 철전극에서는 무기염의 첨가가 전해를 크게 촉진시키지만 알루미늄전극의 경우는 황산칼슘 이외는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 보고되고 있다.

# Ⅲ. 실험

## 3.1 실험장치

### 가) 부상유 및 분산유 처리장치

CPI module을 사용한 부상유 및 분산유 처리장치는 Fig.3.1 과 같이 평형으로 주름진 PVC 유수분리판을 각각 6, 8, 10, 12 mm 간격으로 제작하였고, 정량펌프를 사용하여 유량을 조절하였다. 시료탱크는 아크릴판을 이용하여 B : W : H = 20cm : 50cm : 40cm 의 크기로 제작하였으며, 속도조절가능 교반기를 사용하여 부상유와 분산유의 농도를 조절하였다.

CPI module의 최적조건선정실험 결과를 고려하여 제작한 분산유 포집장치의 Pilot Plant 를 Fig.3.2 에 나타내었다.

### 나) 에멀젼 함유폐수 처리장치

시료 중 부상유와 분산유를 처리한 후 잔존하는 에멀젼상 유분 함유폐수를 처리하기 위한 전해처리장치는 Fig.3.3 과 같다. 아크릴을 재질로 한 전해장치는 간극별로 전극을 고정할 수 있도록 제작하였고 (-)전극으로는 티타늄전극을 (+)전극으로는 티타늄 기판위에 파라듐(Pd), 루테늄(Ru), 백금(Pt), 이리듐(Ir) 및 파라듐, 루테늄, 이리듐의 합성으로 도포된 전극(P+R+I)을 사용하였다. 전원공급은 출력전압 0 100 mV 의 D.C. Power Supply 를 사용하였고, 유량은 정량펌프로써 조절하였다.

Fig.3.4 는 메디아가 충전된 전해조의 일부분을 확대한 것으로 이 때 사용된 메디아는 알루미늄 스크랩과 활성탄 분말을 초산비닐수지계 접착제로 적절하게 혼합하여 Pillet 형상으로 제작하였다. Fig.3.5 는 최적의

**전해조건선정실험의 결과를 고려하여 제작한 에멀젼상유분함유폐수처리** Pilot Plant**이다**.

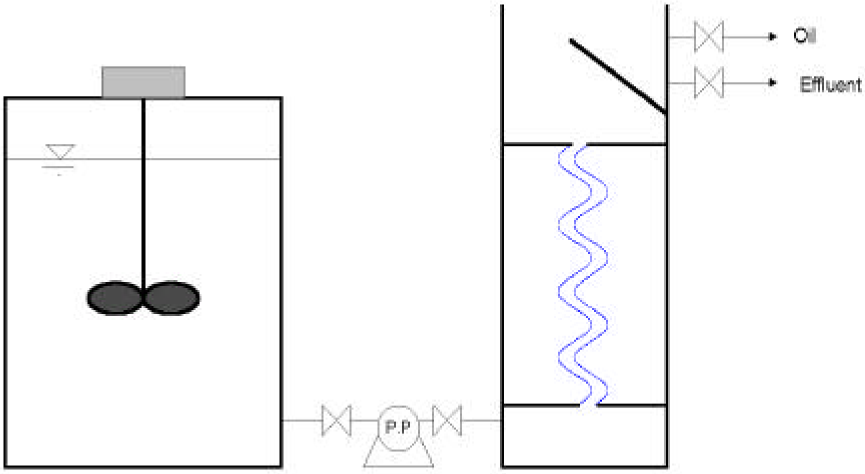



Fig.3.1 Schematic Diagram of a Testing Equipment for the CPI Module

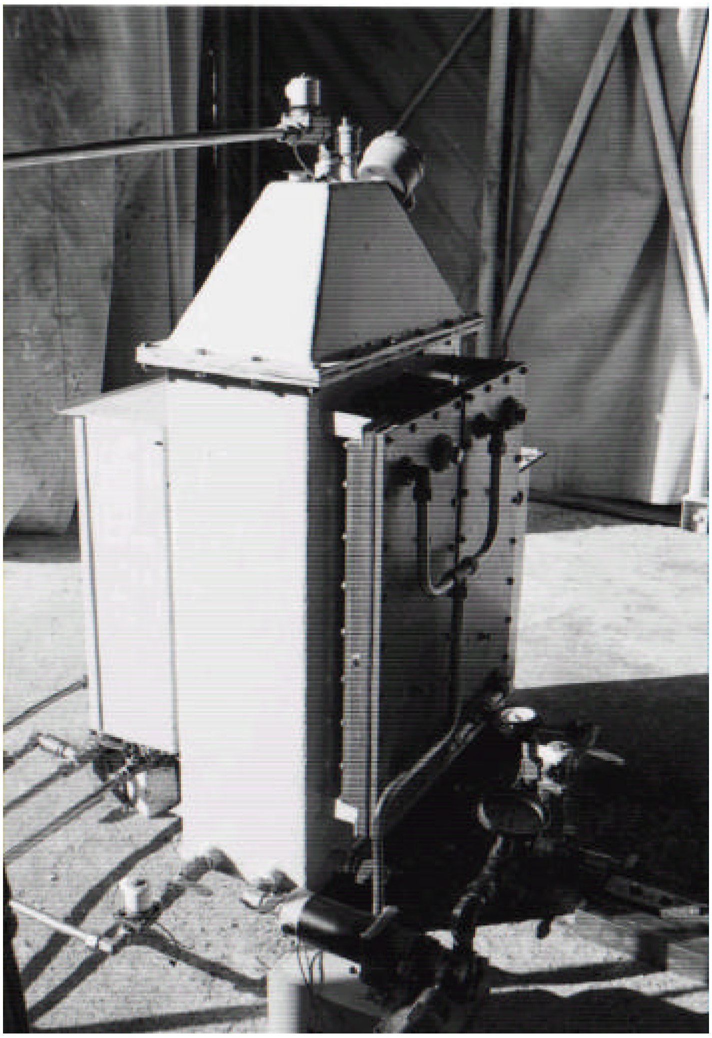
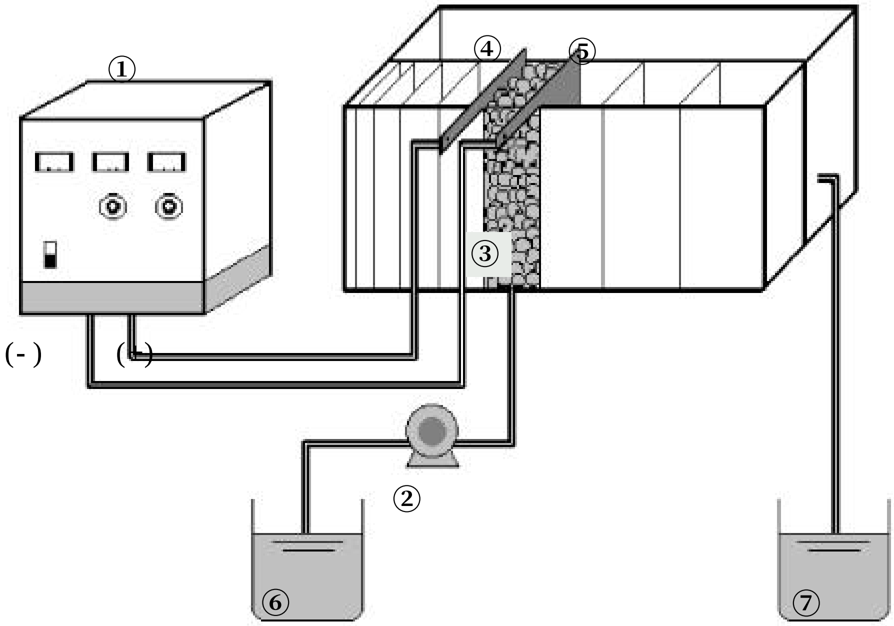


Fig.3.2 A Pilot Plant with the CPI Module Used in this Study




① D.C. Power Supply
② Pump
③ Media
④ Anode
⑤ Cathode
⑥ Inlet Reservoir
⑦ Outlet Reservoir

Fig.3.3 Schematic Diagram of Experimental Apparatus for the Packed Bi-Polar Electrolytic Process

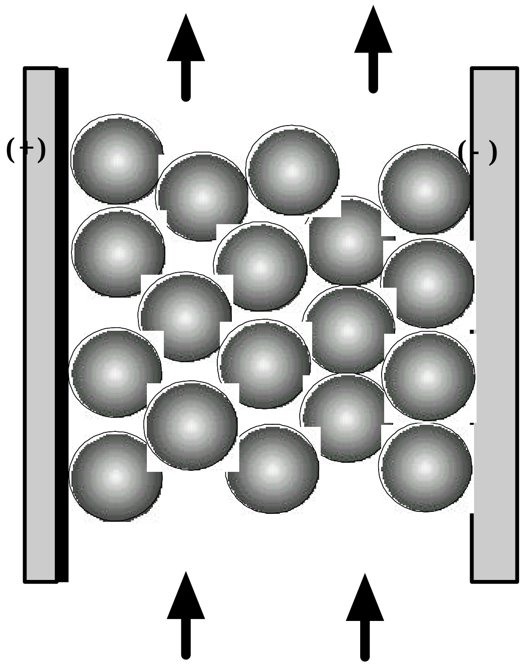



Fig.3.4 Illustrated Diagram of the Packed Bed Bi-Polar Media

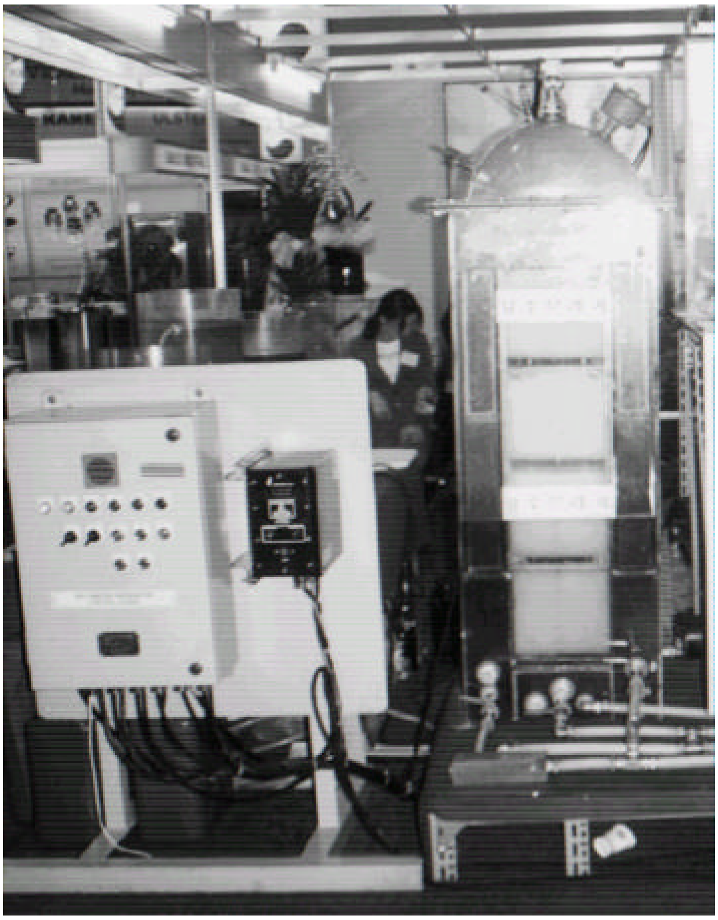


Fig.3.5 A Pilot Plant with Packed Bed Bi-Polar Electrolytic System Used in this Study

## 3.2 시료

실험에 사용된 기름의 종류는 A-Bunker, B-Bunker 및 절삭유 등이며이것을 각각의 실험목적에 따라 적절하게 희석하여 사용하였다. 사용한 기름의 사양을 Table 3.1, 3.2, 3.3 에 각각 나타내었다.

Table 3.1 Specification of A-Bunker Tested in this Study

| Specification | Diesel Oil |
| --- | --- |
| Gravity API@60°F | 36.4 |
| S.G.@15/4℃ | 0.8423 |
| Viscosity Kin. cst | @40℃ 25.2 |
| Flash Point | 62.4℃ |
| Sulfur | 0.87% |
| Water & Sediment | Trace% |

Table 3.2 Specification of B-Bunker Tested in this Study

| Specification | L.R.F.O |
|---|---|
| Gravity API@60°F | 21.8 |
| S.G.@15/4℃ | 0.9225 |
| Viscosity Kin. cst | @50℃ 43 |
| Flash Point | 93.5℃ |
| Sulfur | 2.64% |
| Water & Sediment | 0.05% |

Table 3.3 Specification of Emulsion Sample Tested in this Study

| Items | Specification |
|---|---|
| Kinds of Oil | Cutting Oil |
| Density(kg/ℓ@1℃) | 1.03 |
| PH | 8.8 |
| Vss(%) | 83.6 |
| Tension(dyn/cm) | 2.0 |

### 3.3 실험 및 분석방법

가) 부상유 및 분산유 처리

부상유와 분산유의 농도를 약 2.5 %vol 로 하여 150 300 ℓ/min 의 속도로 유량을 조절해가면서 각각 6, 8, 10, 12 mm 간극을 가진 CPI 유수 분리판에 통과시켰으며 이 때 시료를 어느 정도 균일하게 유지하기 위해 교반기로 시료를 혼합해 가면서 처리과정을 관찰하였다.

나) 에멀젼 함유폐수 처리

전극을 실험장치에 고정시키고 조건에 따라 메디아를 충진시킨 후 D.C. power supply 를 사용하여 전원을 공급하면서 시료를 각각 0.15, 0.3, 0.45, 0.6, 0.75, 0.9 ℓ/min 의 유량으로 조정하여 전해조 내로 주입하였다. 처리된 시료는 유분농도분석기 (Horiba 300A) 와 TOC Analyzer (SHIMADZU TOC 5000A) 를 사용하여 분석하였고, 전해처리 후 에멀젼의 거동을 파악하기 위해 수온, pH (Orion 330 pH meter), 전기전도도 및 Zeta-Potential (Zeta meter system 3.0)을 측정하였다.

# Ⅳ. 결과 및 고찰

## 4.1 부상유 및 분산유의 분리성능

CPI모듈의 최적조건을 설정하기 위해 A중유와 B중유, 그리고 A중유와 B중유를 반반씩 혼합한 세 가지의 시료를 25% 혼합한 분산유를 원수로 하여 CPI모듈의 최적간극과 CPI각도 등을 실험에 의해 구하였다. CPI의 기름분리성능에 영향을 주는 인자로서 분리기름의 점도, 비중, CPI간극, CPI경사도, CPI의 형상 등을 들 수 있다.

우선 CPI최적간극을 설정하기 위해 반원 주름형 CPI의 1단을 실험용으로 Fig.3.1 과 같이 제작하여 CPI간극을 2, 4, 6, 8, 10 mm 로 변화시켜가며 유수분리 실험을 수행한 결과 Fig.4.1 과 같이 CPI의 간극이 좁을수록 기름분리효율이 양호한 것으로 나타났다. 그러나 간극이 너무 좁으면 점도가 높은 기름이 폐쇄되는 현상이 발생할 수 있으므로 온도조절이 필요하다. 기름은 CPI의 노즐목에 해당하는 최소간극에서 속도가 빨라지는 흐름에 의해 난류를 일으키고 작은 기름이 포집되며 분리영역에서 부상하여 분리된다. 포집된 기름은 큰 덩어리를 이루면서 상승하여 분리되는데 CPI의 각도가 너무 크면 부상유의 분리 속도가 작아지면서 수류에 의해 목부위에서 기름이 잘게 부수어지는 현상이 발생될 수 있다. 이 CPI의 최적 각도는 CPI의 형상계수와 밀접한 관계가 있으므로 실험에 의해 구하는 수밖에 없으며, 본 실험조건에서 각도를 증가시켜가며 실험한 결과로는 각도가 커짐에 따라 기름의 분리능력은 점점 감소함을 알 수 있었으며 6 mm 의 간극을 갖는 유수분리판의 경우 최대 45° 정도까지는 처리가 가능함을 알 수 있었다.

한편 CPI module 의 기름분리성능을 파악하기 위해 유입유량을 변화시켜 가며 실험한 결과 유량 4 ℓ/min 이하에서는 기름분리성능이 거의 변화하지 않고 일정 이상의 값을 보이고 있으나 5 ℓ/min

를 초과하면서 처리효율이 급격히 감소하는 경향을 알 수 있었다. 이것은 CPI 노즐목에서의 유속이 유량의 증가와 더불어 급속히 증가하면서 기름의 포집효율을 감소시키는 분기점에서의 CPI 성능을 나타내고 는 것이다. 따라서 Limiting Factor 를 유량 4 ℓ/min 로 보고 CPI module 의 단수를 곱하면 최대 유수분리성능이 산출된다. 앞서 언급한 내용처럼 CPI module 의 형상이 다양하므로 오직 Pilot Test 에 의존하여 성능을 파악하는 방법이 최선이라 할 수 있다.

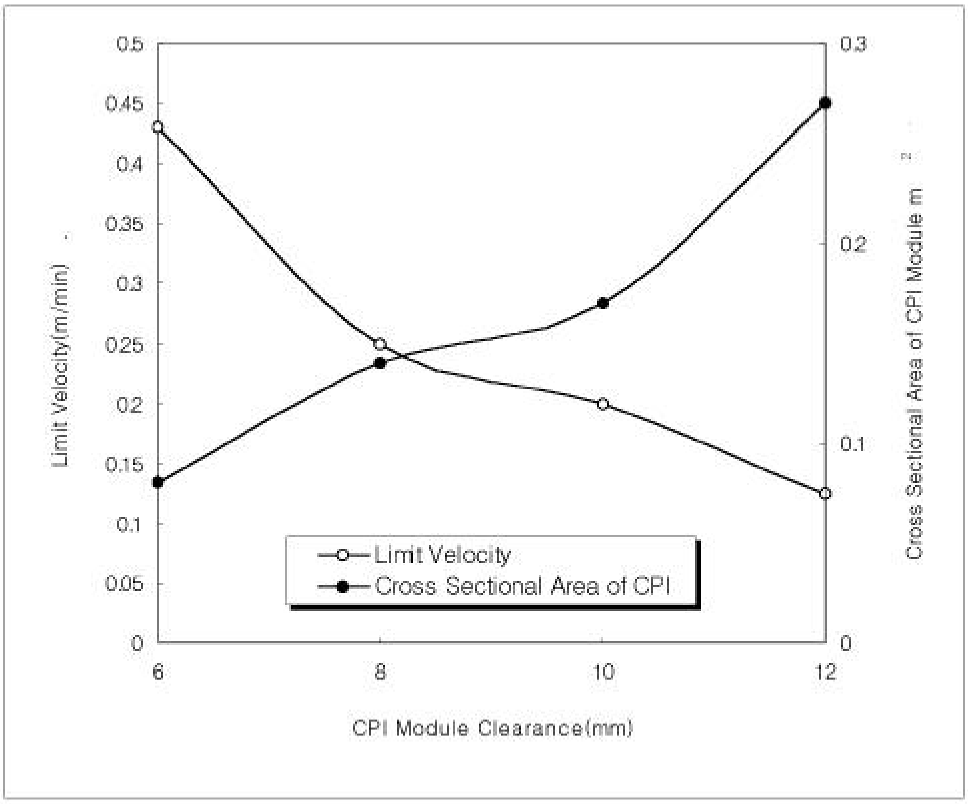



Fig.4.1 The Change of Limit Wastewater Velocity and Cross Sectional Area Depending CPI Module Clearances

## 4.2 회분식 전해처리

본 연구에서는 회분식 실험을 통해 충전복극전해처리에서 에멀젼상 유분함유폐수의 전기적 안정성의 파괴점을 찾기 위해 231.8 ppm 의 에멀젼 시료 약 40ℓ 를 0.2 ℓ/min 의 유량으로 45 mm 간극의 백금양극에서 회분식으로 충전복극전해처리를 하여 매 30분마다 시료를 채취하였다.

전해시간에 따라 시료의 pH는 Fig.4.2 와 같이 전해가 진행함에 따라 양극에서의 OH- 증가로 인해 원시료가 7.88이던 것이 8.3까지 계속적으로 증가함을 알 수 있었고 온도는 원시료가 19.5 ℃ 이던 것이 조 내의 저항으로 인해 27.5 ℃ 까지 증가하고 있다.

전해시간에 따라 TOC 제거효율과 전류효율은 Fig.4.3 와 같이 약 1시간 30분 정도 전해가 진행되자 TOC의 약 90 % 가 제거되었고, 전류효율은 약 85 ㎎/A・min・ℓ가 되었다. 이때 에멀젼 입자의 전기적인 안정성 변화를 관찰하기 위해 Zeta-Potential 을 측정하여 전기 전도도와 함께 Fig.4.4 에 나타내었다. 즉, 전기 전도도는 원시료가 487 μS/cm 이던 것이 전해가 진행됨에 따라 거의 비례적으로 감소하였고 이것은 시료 중의 총용존고형물의 감소에 기인한 것으로 판단되며, Zeta-Potential은 원시료가 -33.9 mV 로 매우 안정적이던 것이 약 1시간 30분이 경과하자 -4.5 mV 로 변화하여 에멀젼의 전기적인 안정성이 파괴되고 있음을 보여주고 있고 약 2시간 30분이 경과하자 약 +5 mV 로 변화하였으며 전해가 계속 진행되자 약 +12 mV 까지 상승하고 있어 응집된 에멀젼 Floc 의 재분산 현상이 우려되었다. 따라서, Fig.4.3 과 Fig.4.4 의 그래프를 비교해볼 때 가장 경제적이고 효율적인 전해시간을 나타내는 파괴점은 약 1시간 30분 정도에서 발견되었고 이 파괴점은 폐수의 특성에 따라 달라지므로 실제 처리에서는 각 폐수마다 회분식 실험을 통하여 적정한 처리시간을 선정해야 할 것이다.

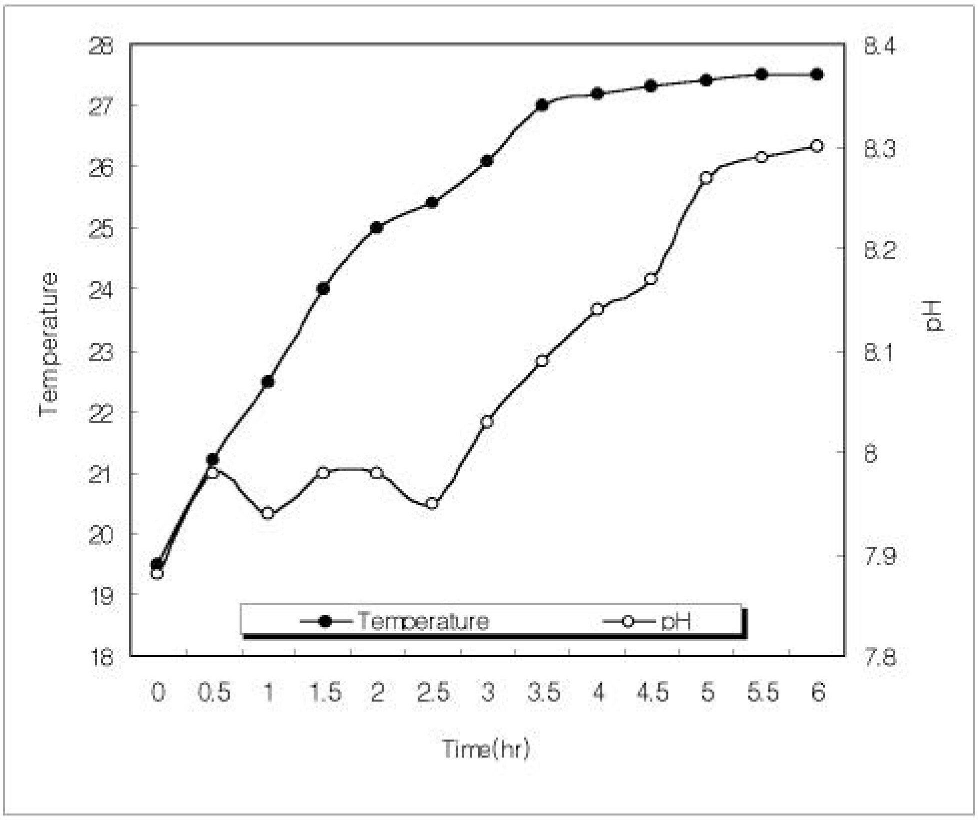



Fig.4.2 Time Course of Temperature and pH Changes in the Efficiet during the Electrolysis of the Emulsified Oil Wastewater in Batch Reactor
(Running Condition : Conc. 231.8ppm, Platinum Anode, Clearance 45mm, Flow Rate 0.2ℓ/min)

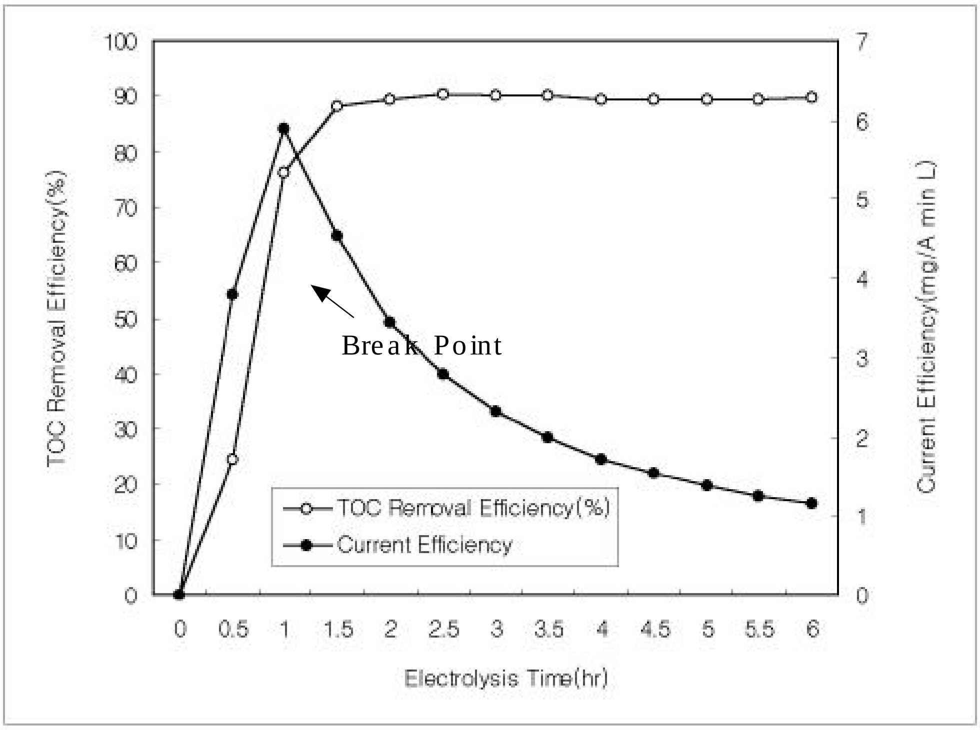



Fig.4.3 Time Course of TOC Removal Efficiency(%) and Current Efficiency in the Efficient During the Electrolysis of the Emulsified Oil Wastewater in Batch Reactor

(Running Condition : Conc. 231.8ppm, Platinum Anode, Clearance 45mm, Flow Rate 0.2ℓ/min)

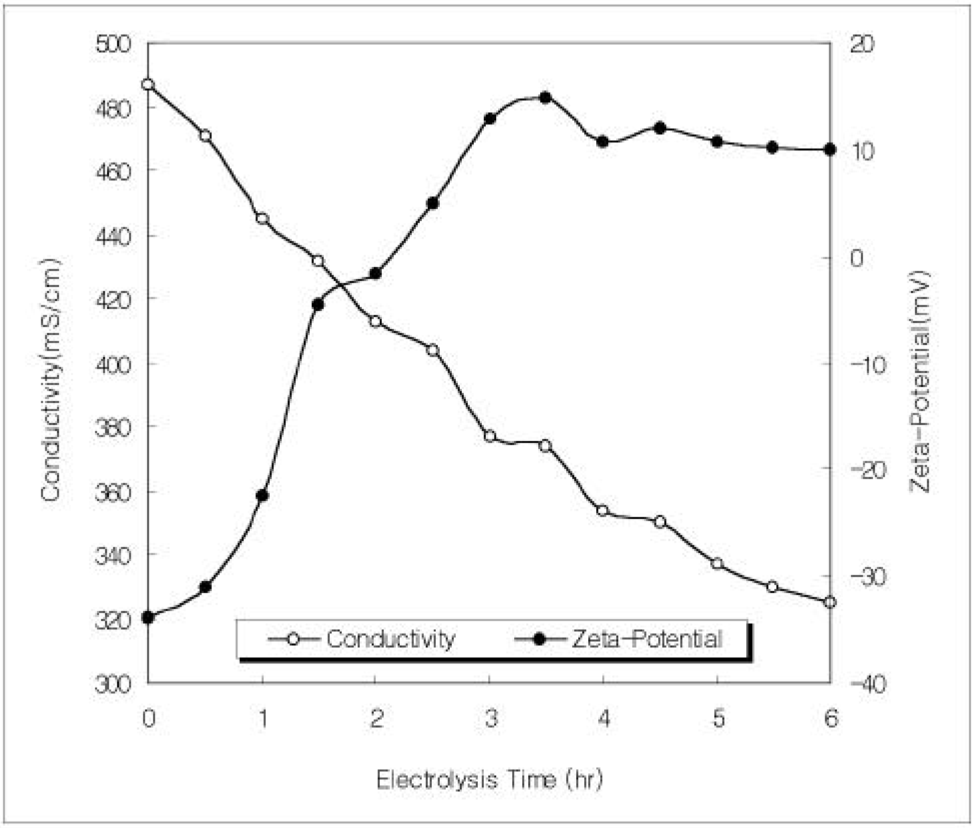



Fig.4.4 Time Course of Conductivity and Zeta-Potential in the Efficient during the Electrolysis of the Emulsified Oil Wastewater in Batch Reactor

(Running Condition : Conc. 231.8ppm, Platinum Anode, Clearance 45mm, Flow Rate 0.2ℓ/min,, Conductivity 500μS/cm)

### 4.3 연속식 전해처리

#### 4.3.1 pH 및 온도변화

pH 의 변화는 전해반응의 생성물과 깊은 관계가 있으며 안정적인 전해반응의 필수적인 요건이 되므로 전류밀도의 증가에 따른 pH 및 온도의 변화 양상을 알아보기 위해 500 ppm 의 에멀젼 폐수를 간극 25 mm의 백금 양극에서 0.15 ℓ/min 의 유량으로 충전복극전해를 한 결과 Fig.4.5 와 같이 전류밀도가 증가함에 따라 pH 는 7.54 에서 7.19 로 감소하였고 이것은 반응식 (2-13)에서와 같이 인가전류가 증가함에 따라 용출된 금속이온은 에멀젼과 응집하여 제거되는 반면 음극에서 발생하는 수소이온의 용출량은 증가하기 때문으로 판단되며 온도의 경우는 조 내의 저항으로 인해 전류가 증가할 때 상대적으로 유출수의 온도가 증가하고 있음을 알 수 있다.

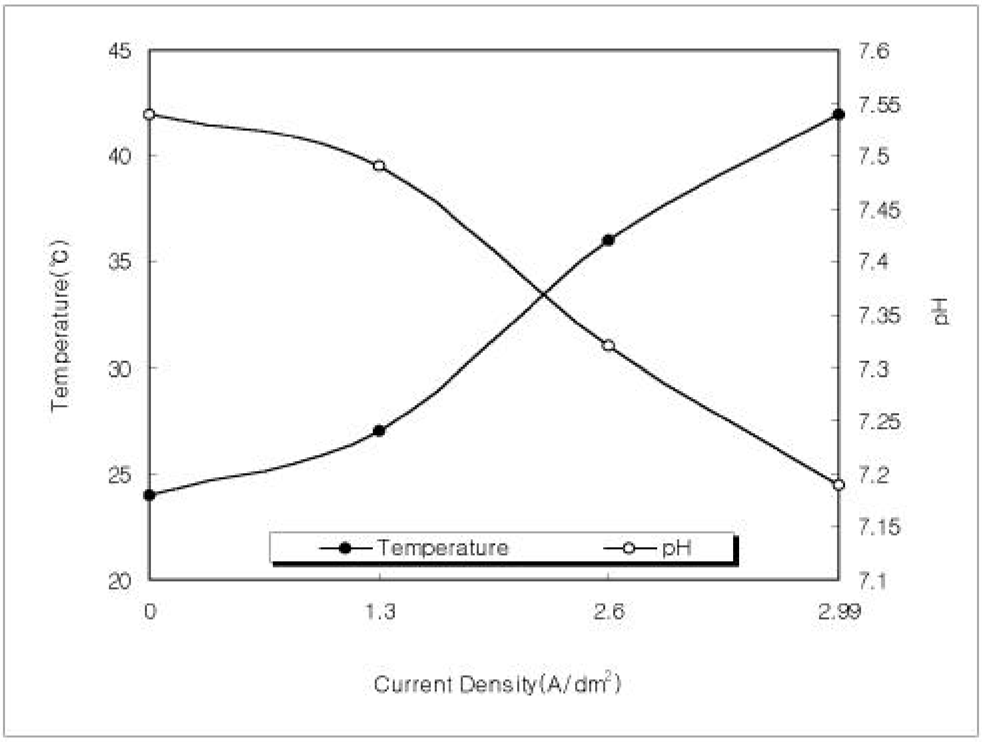



Fig.4.5 The Variation of pH and Temperature(℃) Depending on the Current Density of Effluent Wastewater During Packed Bed Bi-Polar Electrolytic Process
(Running Condition : Conc. 500ppm, Platinum Anode, Clearance 25mm, Flow Rate 0.15ℓ/min)

### 4.3.2 전기전도도 및 제타전위의 변화

충전복극전해에서 연속식 전해처리 후 유출수내의 총용존고형물의 농도와 에멀전입자의 전기적인 안정성을 조사하기 위해 500 ppm 의 에멀젼 시료를 25 mm 의 간극을 가진 백금 양극의 전해조에서 유량 0.15 ℓ/min 조건으로 충전복극전해처리를 한 후 유출수의 전기전도도와 제타전위를 측정한 결과 Fig.4.6 와 같이 인가전류치가 증가함에 따라 전기전도도는 약 420 μS/cm 에서 약 225 μS/cm 까지 급격히 감소하였고 Zeta-Potential 은 약 -17 mV 에서 약 +3.5 mV 까지 변화하였다. 따라서 전기전도도의 변화양상을 통해 전해효율은 저전류 영역일수록 양호하리라는 예측이 가능하며 2.6 A/d㎡ 부근에서 Zeta-Potential 의 값이 양의 부호로 전환되므로 500 ppm 이하의 저농도 에멀젼 폐수는 저전류에서도 큰 효과를 나타낼 수 있을 것으로 판단된다. 또한 이 실험을 통해 Zeta-Potential 이 에멀젼상 유분함유폐수의 처리에 대한 모니터링에서 중요한 인자로 작용할 수 있을 것으로 기대된다.

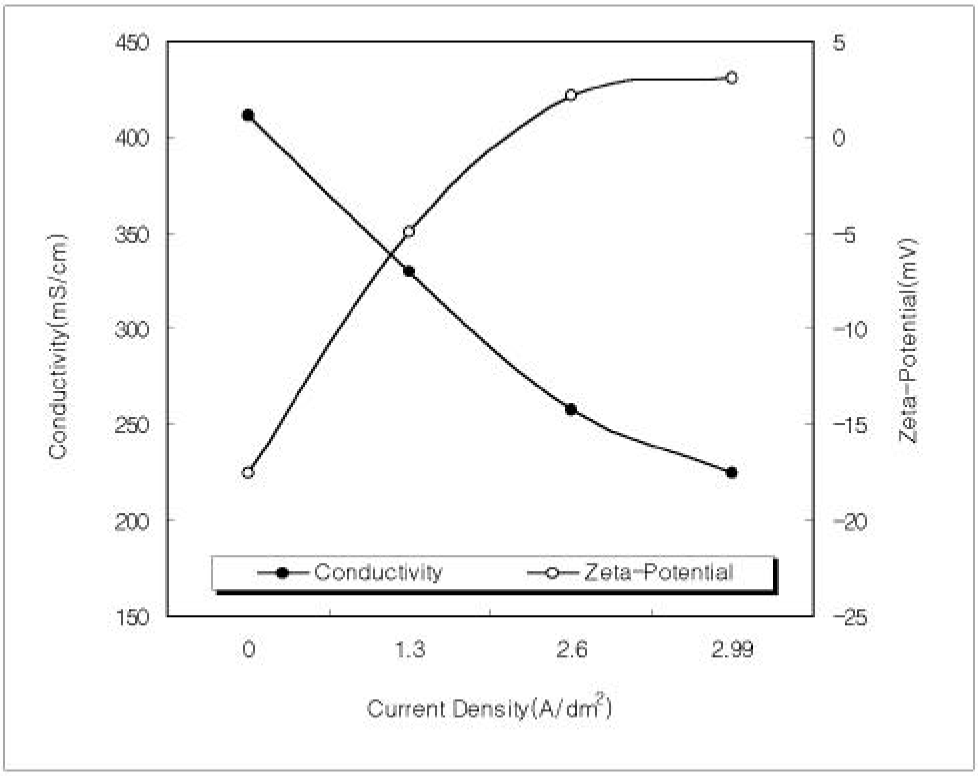



Fig.4.6 The Variation of Conductivity and Zeta-Potential Depending on the Current Density of Effluent Wastewater During Packed Bed Bi-Polar Electrolytic Process
(Running Condition : Conc. 500ppm, Platinum Anode, Clearance 25mm, Flow Rate 0.15ℓ/min)

### 4.3.3 무격막전해처리와 충전복극전해처리의 비교

무격막전해처리에 대한 충전복극전해처리의 효율성을 검증하기 위해 알루미늄과 활성탄으로 제작한 메디아를 충전한 충전복극전해조건과 메디아를 충전하지 않은 무격막전해조건에서 각각 200 ppm 의 에멀젼을 25 mm 간극의 루테늄 양극에서 0.15 ℓ/min 의 유량으로 처리해 본 결과 Fig.4.7 과 같이 1.3 A/dm2 의 전류밀도에서 무격막전해처리시 유분의 제거효율은 약 32 % 인데 반해 충전복극전해에서는 약 85 % 의 TOC 가 제거되어 유출수의 TOC 농도가 30 ppm 까지 감소함을 확인함으로써 충전복극전해처리의 우수성을 다시 한번 검증하였다. 이때 전류밀도가 증가함에 따라 무격막 전해처리시의 TOC 제거효율은 점점 증가하나 충전복극전해에서는 그 효율이 거의 일정함을 알 수 있었는데 이것은 200 ppm 의 에멀젼상 유분함유폐수는 충전복극전해에서 전류밀도가 1.3 A/dm2 이하일 때 이미 거의 제거가 되었음을 의미하는 것이고 따라서 충전복극전해는 저농도의 폐수처리에 효율적인 것으로 판단되며 이때 더욱 경제적인 전해처리를 위해 회분식 실험을 통해 해당 폐수의 전기적인 안정성을 파괴하는데 필요한 최소한의 인가전류치를 선정하여 적용해야할 것이다.

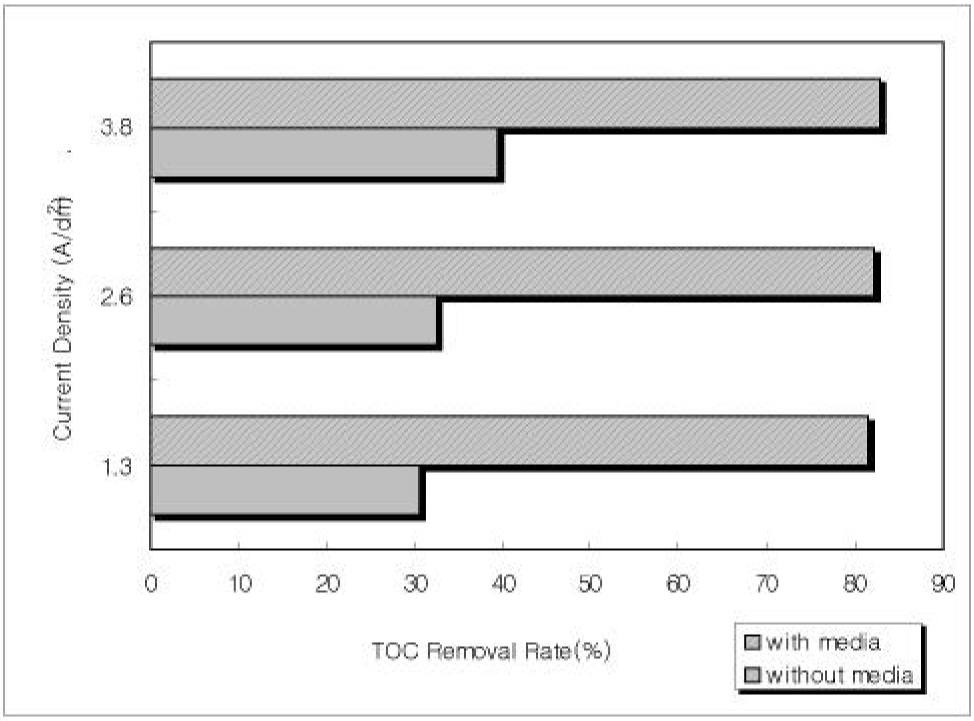



Fig.4.7 Effect of Current Density on TOC Removal Rate (%) of Packed Bed Bi-Polar Electrolysis and Non-Packed Bed Electrolysis System

(Running Condition : Conc. 200ppm, Ruthenium Anode, Clearance 25mm, Flow Rate 0.15 ℓ/min)

### 4.3.4 전극의 종류에 따른 전해처리의 영향

충전 복극 전해처리에서 최적의 전극을 선정하기 위해 각 문헌 조사를 통하여 전해효율이 우수한 것으로 인정되고 있는 파라듐, 루테늄, 이리듐, 백금, 파라듐과 루테늄과 이리듐의 혼합 전극을 사용하여 전해처리 능력을 비교 조사하였다. 25 mm 와 15 mm 의 간극에서 0.15 ℓ/min 의 유량으로 200 ppm 과 500 ppm 의 에멀젼폐수를 전극종류별로 처리한 결과 Fig.4.8, Fig.4.9, Fig.4.10 과 같이 무격막 전해처리의 경우 파라듐의 전류효율이 45.5 mg/A・min・ℓ 로 가장 좋았으며 반면 백금전극과 파라듐, 루테늄, 이리듐의 혼합 전극의 전류효율이 35 mg/A・min・ℓ 로 나타나 가장 효율이 낮은 것을 알 수 있었다. 그러나 충전복극전해처리의 결과를 살펴보면 각 전극에 따른 전류효율이 88  89.1 mg/A・min・ℓ 로 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 이것은 무격막전해처리에서는 전극의 종류가 처리효율에 영향을 끼치지만 충전복극전해처리에서는 전극의 종류보다는 충전메디아에서 용출되는 금속이온에 의한 전해산화의 영향이 처리효율을 지배하는 인자로 작용하기 때문으로 판단된다.

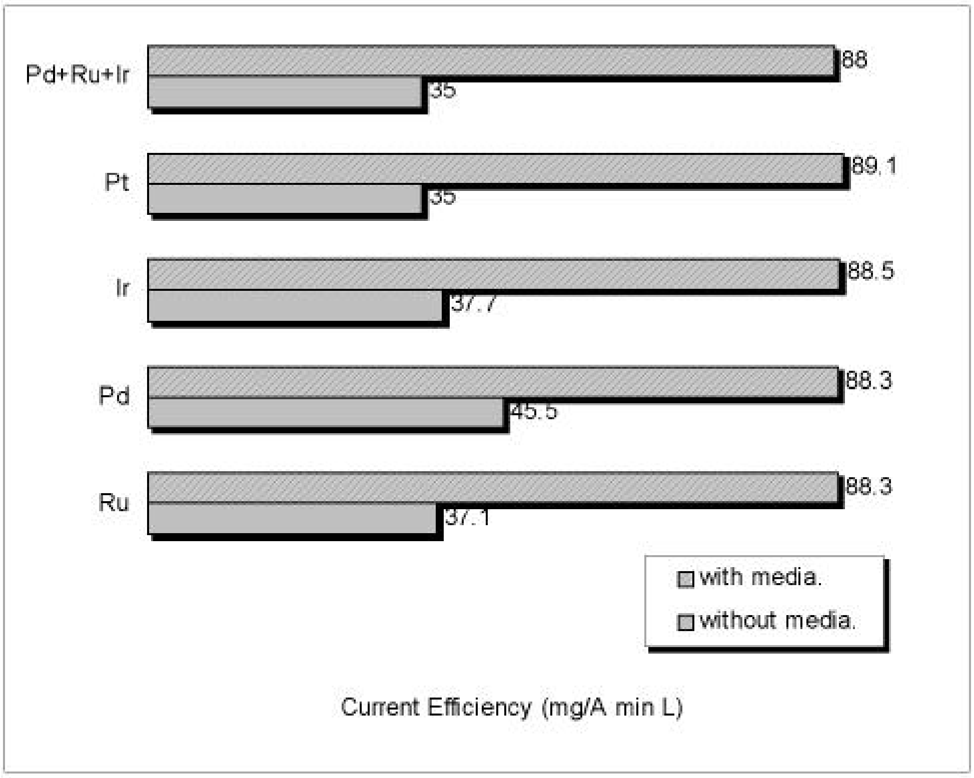



Fig.4.8 Effects of Species of Anodes on the Current Efficiency during the Electrolysis Process in the Presence or Absence of the Packed Bed Media.

(Running Condition : Conc. 200ppm, Clearance 25mm, Flow Rate 0.15 ℓ/min)

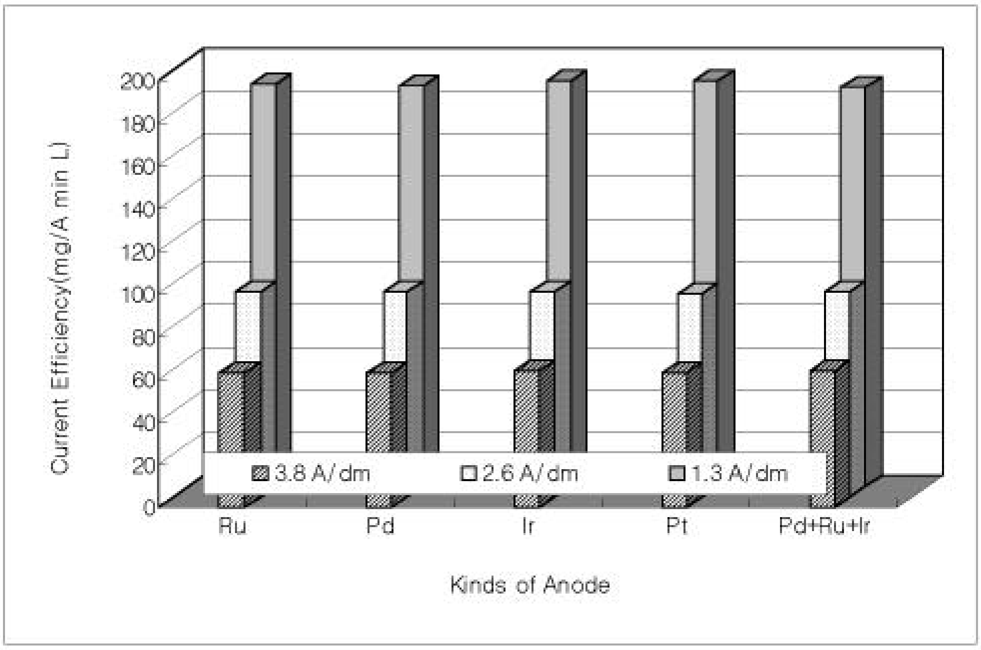



Fig.4.9 Effects of Species of Anodes and Current Density on Current Efficiency

(Running Condition : Conc. 200ppm, Clearance 25mm, Flow Rate 0.15ℓ/min)

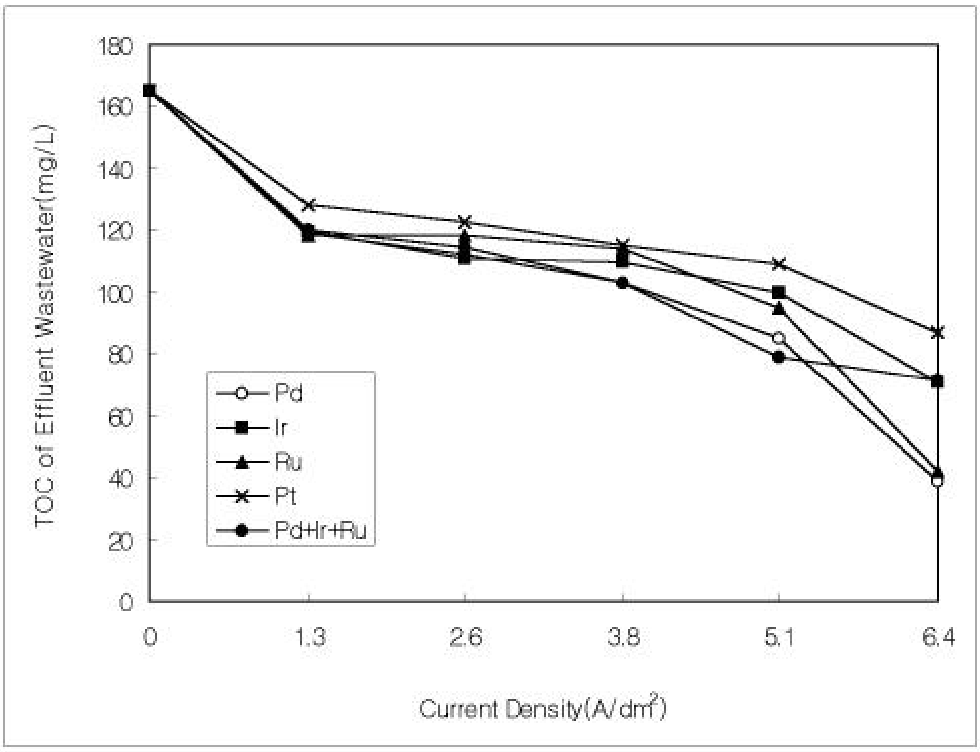



Fig.4.10 The Influence of Species of Anodes on the TOC Concentration in the Efficient Depending on Current Density. (Running Condition : Conc. 500ppm, Clearance 15mm, without Media, Flow Rate 0.15ℓ/min)

#### 4.3.5 전극간극의 변화에 따른 영향

전극간극이 충전복극전해조에서 에멀젼상유분함유폐수의 처리효율에 미치는 영향을 평가하기 위해 500 ppm 의 시료를 백금양극을 사용하여 전극 간극 25, 35, 45, 55 mm 에서 각각 전해처리실험한 결과를 Fig.4.11 에 도시하였다. 그래프에서와 같이 전극간극이 증가하면 처리효율이 약간 감소하였으나 전체적인 유분제거율은 90 % 이상으로 높게 나타났다. 이것은 충전복극메디아에서 용출되는 금속이온의 농도가 전류밀도와 전해질의 전기전도도에 비례하기 때문에 전극간극이 증가하여도 에멀젼 파괴에 필요한 금속이온을 발생시키기 위한 한계전류밀도와 전기전도도가 유지된다면 전체반응의 처리효율은 유지된다는 것을 입증하고 있다. 따라서, 대상폐수에 따라 에멀젼의 전해처리가 가능한 최소간극과 최대간극을 실험으로 결정하여 그 중간값을 취해 설계인자로 사용해야 하며, 공정의 경제적인 면을 고려할 때 전기전도도가 유지되는 범위내에서 간극을 가능한 크게 하여 처리함이 저농도 에멀젼폐수처리에서는 유리함을 알 수 있다.

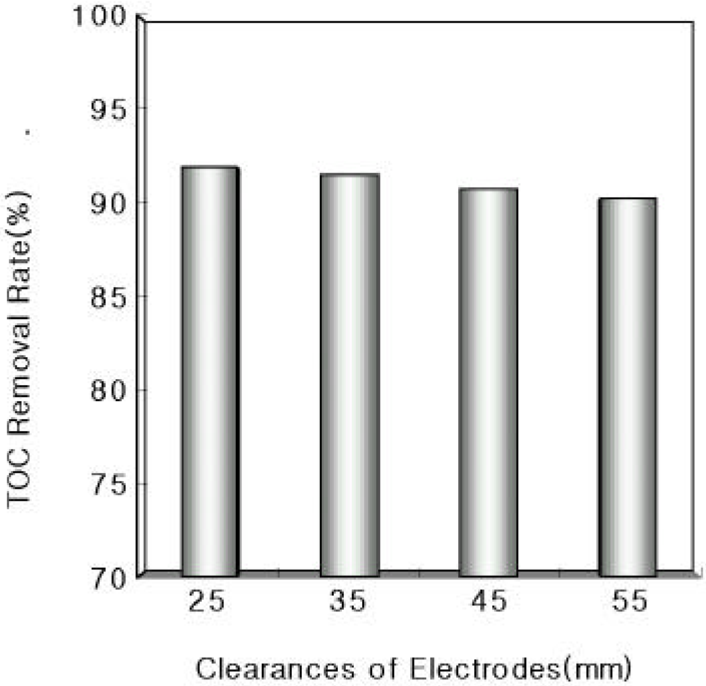



Fig.4.11 Effect of Clearances of Electrodes on TOC Removal Rate(%) in the Efficient of the Treated Emulsified Oil Wastewater (Running Condition : Conc. 500ppm, Platinum Anode, Flow Rate 0.3ℓ/min)

### 4.3.6 유분농도와 처리유량의 영향

충전복극전해에서 유분농도와 처리유량의 증가에 대한 영향을 조사하기 위해 200 ppm, 500 ppm, 1000 ppm 의 에멀전상유분함유폐수를 45 mm 간극의 백금전극에서 0.7A 의 전류를 공급하고 유량을 각각 0.28, 0.6, 0.9, 1.3, 1.8, 2.1 ℓ/min 으로 변화시켜가면서 실험을 한 결과 Fig.4.12 와 같이 200 ppm 의 시료는 유량을 2.1 ℓ/min 까지 증가하여도 처리효율에 크게 영향을 끼치지 않았으나 500 ppm 의 시료는 0.9 ℓ/min 에서부터 처리효율에 어느 정도 영향을 끼치고 있고 1000 ppm 의 시료는 0.6 ℓ/min 에서 이미 처리능력이 상실됨을 확인할 수 있었다. 이것은 유분농도와 유량과의 상관관계에서 당연한 결과이며 전해처리에 의한 에멀전상유분함유폐수처리는 1000 ppm 이하의 저농도 폐수에 유리함을 시사하고 있다. 또한 유량이 증가할 때 그 처리효율의 변화는 지수함수적으로 변하는 경향을 띄고 있으며 농도가 높을수록 그 경향이 뚜렷이 나타나고 있다. 그 이유는 에멀젼의 응집반응이 금속이온의 농도와 에멀젼 농도에 따른 일차함수의 관계이기 때문이며 전류밀도와 전기전도도가 관련된 복잡한 상관관계를 갖고 있으므로 실제 공정설계에서는 대상폐수에 따른 Pilot Plant Test 를 거쳐 공정설계를 해야할 필요가 있다.

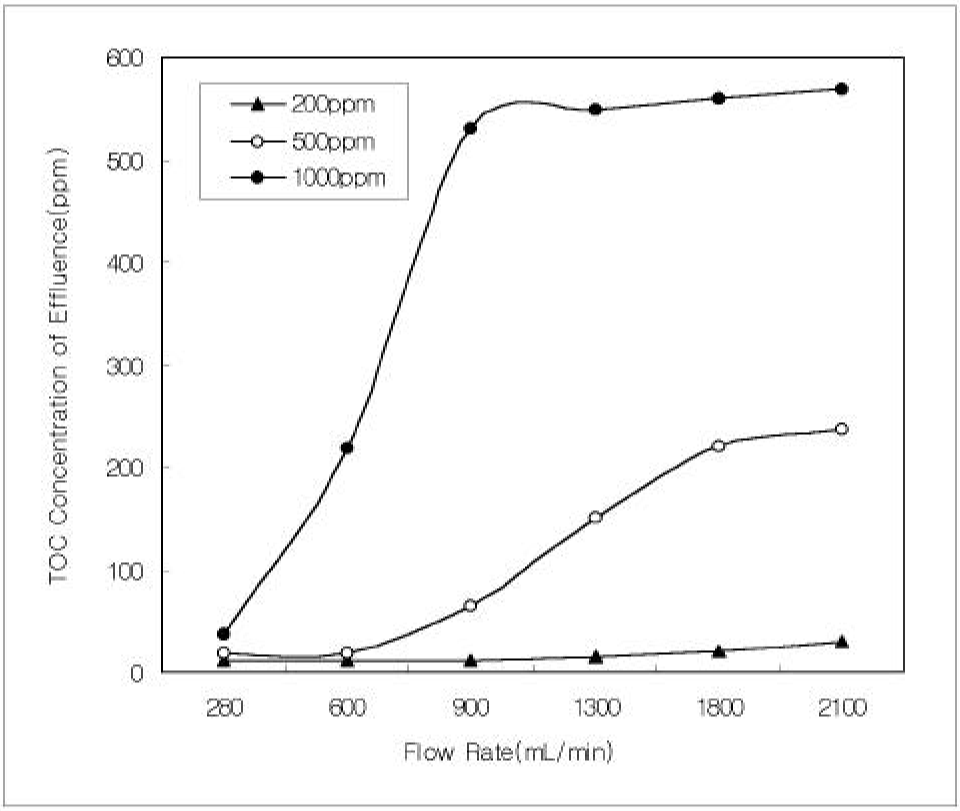



Fig.4.12 The Variation of TOC Concentration(ppm) Depending on the Flow Rate(ml/min) of the Emulsified Oil Wastewater (Running Condition : Conc. 200ppm, 500ppm, 1000ppm, Platinum Anode, Current 0.7A, Clearance 45mm)

# Ⅴ. 결론

오일폐수 중의 부상유, 분산유 및 에멀젼상유분을 제거하기 위해 CPI 모듈과 충전복극전해처리공정을 도입하여 부상유와 분산유를 제거한 후 전기화학적 방식에 의해 에멀젼상유분을 처리할 수 있는 실험장치를 제작하여 실험실규모로 수행된 연구의 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 부상유와 분산유 제거실험에서 CPI module 의 간극에 따른 처리능을 조사한 결과, 간극이 커질수록 처리능력이 감소되었고, 최적처리 간극은 6 mm 이며, 이때의 한계유속은 0.67 m/min 으로 나타났다.

2) CPI 모듈의 각도 변화에 따른 처리능을 조사한 결과 각도가 커짐에 따라 기름의 분리능력은 감소하였으며 6 mm 의 간극을 갖는 유수분리판의 경우 유량 0.26 ℓ/min 에서 최대 45° 까지 분산유의 포집이 가능하였다.

3) 회분식 충전복극전해처리에서 에멀젼의 전기적인 안정성의 파괴점을 도출하였으며 이때의 전해조건을 최적전해의 설계조건으로 사용할 수 있었다.

4) 전극의 종류에 따른 처리효율의 차이는 그다지 크지 않았으나, 무격막 전해조와 충전복극 전해조의 처리효율은 큰 차이를 나타내어 충전 복극전해의 우수성이 입증되었다.

5) **충전복극전해처리에서 전극간극이 증가할수록 처리효율이 감소하였으며 경제적이고 실용적인 처리용량을 고려한 최적 간극은** 55 mm **로 나타났다**.

6) **에멀전상유분함유폐수의 농도와 유량이 처리효율에 미치는 영향에 대한 상관관계는 전기전도도와 전류밀도의 크기에 관련하여 지수함수적으로 변화함을 알 수 있었다**.

# 참고문헌


1) 강창구, "국내 해양유류오염사고 현황 및 대책," 첨단환경기술, p2~15, 1998. 2월호

2) 고성환, "유처리제 사용이 유류분해 미생물에 미치는 영향," 첨단환경 기술, 1998. 9월호

3) "1973/78 해양오염 방지협약," 해사법령편찬회, p51, 1985.

4) 김인수, "에멀젼광유분의 전기화학적 처리," 석사학위논문, 1990.

5) Cutter Information Corp.,"Oil Spill Intelligence Report," p5, 1997.

6) 김인수, 박상윤, "전해에 의한 오존 - UV 고급산화공정에 관한 연구(Ⅰ)", 산업기술연구소 연구논문집, 제 11호, 1993.

7) 瀨尾 正雄, "海洋 油濁處理," 産報, p34 72, 1973.

8) John-Nan Chieu and Robert Schechter, "Coalescence of emulsified oily waste water by fibrous beds" , The proceeding of Industrial Waste Conference, Purdue University, 1975.

9) 김환기, 배주성, "부상법에 의한 수중 유분의 제거에 관한 연구", 대한 환경공학회지, 제 3권 1호, 1981.

10) 한원희,김광수, 최민선, 조대환, "분리판식 유수분리기의 평행판 배열과 유수분리 효율에 관한 연구", 한국해양환경공학회 추계학술대회 논문집, p111 116, 1998.

11) 김동근, "충전복극전해공정에 의한 에멀젼함유폐수처리", 공학석사학위논문, 1999.

12) S.Trasatti, "Electrodes of conductive Metallic Oxides.", Elsevier. Amsterdam, 1980.

13) T.Arikato,C.Iwakura and H.Tamura : Electrochem. Acta., 23, 9, 1978.

14) M.Morita, C.Iwakura and H.Tamura : ibid, 24, 357, 1970.

15) D.B.Laurence and J.A.Michel : J.Electrochem.Soc., 132, 2662, 1985.

16) C.Iwakura, H.Tada and H.Tamura : Denki Kagaku, 45, 202, 1977.
17)A. T. Kuhn and C.J.Mortimur : J.Electrochem. Soc., 120, 231,1973.
18) M.Morita, K.Ishii and Y.Matsuda : Denki Kagaku, 2, 107, 1984.
19) 小川 勝, "海洋の 油 汚染",海文堂, p15, 108, 1975.
20) 北原文雄, "界面電氣現象",共立出版株式會社, p51- 54, 1972 .
21) 高橋信行, 香月 收,"Aluminium 電極を 用いた 電解法に よる 廢水 處理", 公害資源研究所所報, Vol.13, No.4, p67- 73, 1974.
22) 富田 繁, "含油排水の高度處理", 用水と廢水, Vol.28, No.10,p1024- 1034
23)박승조, 한상민, "Steric acid 로 피복한 Fe3O4에 의한 유분제거(1)", 한국폐기물학회지, 7권 1호, 1990.
24)박승조, 김인수, "MHD 수처리방식에 의한 에멀젼오일폐수의 처리", 한국박용기관학회지, 17권 4호, 1993.
25)박승조, 김인수, "전기화학적 방법에 의한 에멀젼유분의 제거", 대한 환경공학회지, 14권 4호, 1992.
26) 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, pp9- 18, 1987.
27) 김인수, "불용성전극에 의한 선박오폐수 전해처리", 공학박사학위논문, 1993.
28) 김인수, 송영채, "DSA 전극에 의한 에멀젼함유폐수의 전해처리(Ⅱ)", 해양안전학회지, 2권 2호, 1996.

# 감사의 글

이 논문이 무사히 완성될 수 있도록 끝까지 관심과 사랑으로 지도하여 주시고, 항상 부족한 저에게 인생의 안내자로써 삶의 지혜를 일깨워 주신 김인수 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다.

배움의 길에서 항상 모범을 보여주셨던 박상윤 교수님, 고성철 교수님, 송영채 교수님, 김억조 교수님, 국승기 교수님과 산업대학원 선배님들게 감사의 뜻을 표합니다.

석사과정동안 서로를 통해 나 자신을 발전시키고자 했던 환경공학과 1기 동기들과 앞으로 환경공학과를 함께 책임지게될 2기 후배들, 같은 실험실에서 크고 작은 일들을 묵묵히 함께 해준 기기실험실 후배들, 그리고 학과 일에 충실하면서 대학원생들의 어려움도 함께 책임져준 이봉춘 조교님, 김향미 조교님, 박혜진 조교님들께도 감사드립니다.

또한 이 논문을 마무리지을 수 있도록 배려와 격려를 해주신 남해수산고등학교 교장선생님, 교감선생님과 다른 모든 선생님들께도 고마운 마음을 전합니다.

끝으로 언제나 저에게 따뜻한 사랑과 정성으로 지켜봐 주신 부모님과 착하고 성실하게 살아가는 동생들에게 사랑의 마음을 담아 이 논문을 바칩니다.