海洋安全學會誌 第 3 卷 第 2 號, pp. 77~84, 1997. 7.

論 文

DSA 전극에 의한 선박오폐수의 전해처리(II)

-연속식 전해처리-

김 인 수* · 조 권 회** · 남 청 도**

An Electrolytic Treatment of Shipboard Sewage by Using DSA Electrode (II)

-Continuous Electrolytic Treatment-

I. S. Kim · K. H. Cho · C. D. Nam

<목 차>

Abstract
1. 서 론
2. 전해처리 이론
3. 실험장치 및 방법
4. 결과 및 고찰
4.1 전극간극의 영향
4.2 전류밀도의 영향
5. 결 론
참고문헌

Abstract

For the effective treatment of shipboard sewage continuously, a non-diaphragm electrolytic treatment device using DSA type insoluble electrode, Ti/IrO_2 anode and H-C metal cathode, was studied.

The most effective electrolytic conditions were obtained when cell clearance, 6mm, pH 5-6 and the concentration of seawater, more than 20 % as batch test results. The COD removal rate was varied in logarithmic function, showed as $C = C_o e^{KE}$ and the required current was $E = A/QCo$ [A.min/mgCOD]. When the COD removal effeciency was more than 90 %, the electrolytic reaction constant was 0.02.

* 정회원, 한국해양대학교 해양환경공학과 교수
** 정회원, 한국해양대학교 기관공학부 교수

1. 서 론

선박에서는 화장실 수세용수로 해수를 많이 사용하며 화장실 오수는 별도로 집수하여 처리한 다음 배출하나 생활용수는 해양에 처리없이 배출하고 있다. 선박에서 발생하는 오폐수는 선원수 및 승객의 탑승인원에 따라 차이가 나지만 그 발생량은 육상에 비해 극히 미미한 양이다.그러나 MARPOL 규정에 의거 오수처리장치의 설치를 의무화하였고 선박이 항내에 있을 때는 각국의 해양오염방지법에 의해 선박폐수의 배출이 규제되므로 생활폐수를 정박중에 처리할 수 있도록 개선하는 것이 바람직하다.

선박오수를 처리하는 방식은 주로 생물학적 처리와 화학적 처리를 병용한 것이 기존의 선박에 많이 응용되고 있으나 유기물부하의 변동과 해수의 영향및 운전자의 전문지식 부족으로 적절한 처리가 잘 이루어지지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 별다른 기술없이도 운전이 가능한 선박용 오폐수처리시스템을 구축하기 위하여 DSA 전극을 사용한 전해처리장치를 고안하고 선박의 오폐수를 시료로 하여 연속식으로 처리한 내용을 고찰하였다.

오수의 전해처리는 60년대 중반 노르웨이의 Foyn 등[1] 의 연구를 비롯하여 80년대에 이르기까지 주로 용융금속전극에 의한 산화환원반응으로 하폐수중의 유기물및 인과 질소를 제거하는 연구들이 보고되었다. Foyn 은 오수와 해수를 부피비로 3:1 로 혼합하여 흑연양극과 철음극으로 전해처리한 결과 인과 질소를 80 % 이상 제거할 수 있음을 보고하였으며 70 년대 초 미국의 Poon 등[2),3)]은 이와 유사한 전해장치를 이용하여 오수에 해수를 10 % 혼합시켜 3.3 (A.hr/ℓ) 의 전기량으로 40 분간 회분식 전해처리한 결과 BOD 85 % , 인과 질소를 98 % 이상 제거할 수 있다고 주장하였다. 또한 Hemphill 등[4)]은 패밧데리를 이용하여 도시하수를 전해처리한 결과 25 Watt·hr 의 전기량으로 80 % 의 COD 를 제거할 수 있음을 보고하였고 Ramirez 등[5)]은 전해부상에 의한 각종 폐수의 처리능력을 수년간에 걸쳐 체계적으로 보고하였다. 국내에서는 李 등[9)]이 흑연전극을 사용하여 수산물가공폐수와 폴리에스테르염색공정의 감량가공폐수를 전해처리하여 높은 효율과 경제성을 보고한 바 있으며 특히 흑연양극과 음극을 교번으로 바꿔줌에 의해 전극의 오손을 방지할 수 있음을 보고하였다. 또한 朴 등[6)]은 충전복극조에 의한 중금속과 색도제거효율을 보고하였으며 弘 등[7)]은 전해부상의 방법에 의한 염색폐수의 색소성분제거효율을 이론적으로 분석하였고 林 등[8)]은 알루미늄전극을 사용하여 색소성분을 전해처리할 때 pH 7-8, 전류밀도 60 mA/dm^2 이상에서 99 % 이상의 색도성분제거능력을 보고하였다. 또한 이들은 전해부상분리에 있어 기포와 분산매체간의 충돌모델을 이용한 수집효율을 구하여 이를 적용한 속도식을 실험결과와 비교하여 전해부상분리의 이론적인 해석을 시도하였다.

2. 전해처리 이론

1.1 전극표면전위

금속과 용액의 접촉면에 생긴 전기적 이중층의 전위분포는 금속표면의 고정층을 지나면서 일정양의 전위장벽 또는 활성화자유에너지를 생각할 수 있다. 이상적인 분극전극에서는 이 전위장벽이 무한히 높고 가역전극에서는 무시할 수 있을 만큼 작다. 이 고정층 외곽의 d 만큼 떨어진 OHP 면에서 전극반응으로 금속의 이온화가 일어나기 위해서는 이 전위장벽보다 금속의 전위가 높아야 한다. 전극면으로부터 용액으로 이동하는 전하에 따른 총전류 i 는 Cathode 전류와 Anode 전류의 합이며 Frumkin의 식으로 부터 H^+ 농도의 함수로서 다음과 같이 표현된다.[9)]

$$i = K_1(H^+)\exp\frac{-e\psi_d}{KT}\exp\frac{\alpha V}{KT} - K_2\exp\frac{-(1-\alpha)V}{KT} \quad \cdots\cdots (2\text{-}1)$$

여기에서

K_1, K_2 : 반응속도상수, ψ_d: 전극표면전위,

V : 전압, kT: 에너지단위 4.1 x 10^{14}erg 이다. 이중층의 성질은 전극표면전위 ψ_d 에 영향을 받으므로 Tafel 은 (2-1) 식을 다음과 같이 전압 V 와 logi의 직선 함수로 나타내었다.[10]

$$V = a + b \log i \quad \cdots\cdots (2-2)$$

여기에서 a,b : 상수 (b=kT/αe)

또한 전기이중층의 두께는 이온의 원자가 를 z, 단위부피의 용액속에 존재하는 이온의 수를 n 이라 할때 Debye-Hückel[11] 에 의해 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon KT}{8\pi n(ze)^2}} \cong \frac{3\times 10^{-8}}{z\sqrt{C}} \quad \cdots\cdots (2-3)$$

1.2. 전해부상이론

불용성전극을 사용하여 물을 전기분해하면 다음과 같은 화학반응에 의해 음극에서 수소가 발생하고 양극에서는 미량의 오존과 더불어 산소가 발생한다.

$2H_2O \rightarrow 2H^+ + 2OH^-$ ..... (2-4)
음극 반응 : $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ ..... (2-5)
양극 반응 : $2OH^- \rightarrow H_2O + 1/2O_2 + 2e$ ... (2-6)
전체적으로 $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$ G:56.5
Kcal/25 °c G = -nFE ..... (2-7)

여기에서 발생하는 기포의 크기는 수소가스 10-20 μm, 산소가스 20-30 μm 정도이고 가스발생량은 양극 (0°C) 의 산소가스는 3.5 cc/A.min., 음극(0°C) 의 수소가스는 0.95 cc/A.min 정도이다. 가스의 발생량은 전해전류를 조절함으로써 용이하게 조절 할 수 있으며 가스기포의 상승속도 v_b 는 기포의 레이놀즈수가 300 이하 일때 Levich 식에 의해 다음과 같다.[12]

$$v_b = 2.7.3\ \rho_w d_b^2/\mu_w \quad \cdots\cdots (2-8)$$

레이놀즈수가 300 - 4000 사이이면 Mendelson 식에 의해 기포의 상승속도는 다음과 같이 표시된다.

$$v_b = [26/(d_b\ \rho_w) + (g d_b/2)]^{1/2} \quad \cdots\cdots (2-9)$$

기포의 직경이 증가하면 부상속도는 급격히 증가하여 직경이 1.5 mm 가 될때 부상속도가 최대로 된다. 또한 Fukui등[13]은 Stoke 식으로 부터 기포부상속도 V_b 와 단위시간에 발생된 기포의 크기분포를 고려한 물질수지식으로 부터 기포에 의한 포집입자의 수집효율 E 를 다음과 같이 계산하였다.

$$V_b = \frac{3}{2}\frac{(\rho - \rho_B)}{18\mu} g d_i^2 \quad \cdots\cdots (2-10)$$

$$E = 1 - \frac{C}{C_0} = 1 - \exp\left[-\frac{3RcTI}{8PF_a A_s}\frac{K_3}{K_1 K_2} t\right] \quad \cdots\cdots (2-11)$$

$$K_2 = \sum V_{oi} P(a_j) \quad \cdots\cdots (2-12)$$

$$K_1 = \sum a_i^3 P(a_j) \quad \cdots\cdots (2-13)$$

$$K_3 = \sum \eta_{\varepsilon i}\ a_i^2\ V_{oi} P(a_i) \quad \cdots\cdots (2-14)$$

여기에서

- E : Total collection efficiency
- C : Local concentration of particles [Number of particles L^{-3}]
- C_0 : Concentration of particles far from bubble[Number of particles L^{-3}]
- I : Electric current [A]
- μ : Fluid viscosity [T]
- Fa : Faraday constant
- As : Cross-sectional area of vessel [L^2]
- ai : Radius of bubble[Radian]
- V_{oi} : Superficial fluid velocity for bubble lf diameter di [LT^{-1}]
- $\eta\varepsilon$: Single collection efficiency
- ρ : Fluid density [ML^{-3}]
- ρB : Bubble density [ML^{-3}]
- t: : Time [T]

T : Absolute temperature [°K]
P : Atmospheric pressure [mb]
P(ai) : Probability density of radius ai
i : Bubble of diameter di [L]
di : Diameter of bubble i [L]

2.3 염분함유 폐수의 전극 반응

염분을 함유한 폐수를 전해처리할때 양극과 음극에서 일어날 수 있는 반응을 종합하면 다음과 같다.

〈 양극 반응 〉

$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$ ..... (2-15)

$Cl^- + 3H_2O \rightarrow ClO_3^- + 6H^+ + 6e$ ..... (2-16)

$Cl_2 + OH^- \rightleftharpoons HOCl + Cl^-$ ..... (2-17)

또는 $Cl_2 + H_2O \rightarrow H^+ + Cl^- + HOCl$ ..... (2-18)

〈 음극 반응 〉

$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ ..... (2-19)

$ClO^- + H_2O + 2e \rightarrow Cl^- + 2OH^-$ ..... (2-20)

차아염소산의 산화력은 HOCl 의 구조가 $H^+O^{2-}Cl^-$ 과 같이 되어 있어서 Cl^- radical 이 피산화물로 부터 두개의 전자를 빼앗아 Cl 로 되고자 하는 성질에서 기인되며 이 산화력은 차아염소산이온의 산화력에 비해 약 40-50 배 만큼 강하다. pH 6 이하의 약산성 영역에서는 해수의 전해처리로 발생하는 염소가스가 OH^- 이온과 반응하여 전부 차아염소산이 되므로 처리효율을 높이기 위해서는 처리수가 산성이 되어야 한다.

수용액 속에서 암모니아를 염소와 접촉시킬 때 다음 반응식과 같이 세가지 형태의 클로라민이 생긴다. 이들 복합염소화합물들이 보유한 염소원자는 Cl^- radical 로 존재하기 때문에 유리염소와 마찬가지로 유기물의 산화능력을 가지고 있다.

$NH_4^+ + HOCl \rightarrow NH_2Cl + H_2O + H^+$ ..... (2-21)

$NH_2Cl + HOCl \rightarrow NHCl_2 + H_2O$ ..... (2-22)

$NHCl_2 + HOCl \rightarrow NCl_3 + H_2O$ ..... (2-23)

$2NH_2Cl + HOCl \rightarrow N_2 + 3HCl + H_2O$ ..... (2-24)

염소농도를 서서히 증가시키면 어느 시점에서부터 암모니아성 질소의 양은 급격히 감소하며 복합염소화합물의 발생량도 같이 감소하는데 이 양이 최소가 되고 난뒤부터는 유리염소의 양이 급격히 증가하게 된다. 이 최소점을 파과점(Break point) 이라 하며 파과점이 되도록 염소의 량을 조절하여 주면 95-99 % 의 암모니아를 질소가스로 변환 시킬 수 있다. 즉

$2NH_4^+ + 3HOCl \rightarrow N_2 + 3H_2O + 5H^+ + 3Cl^-$ .. (2-25)

전해처리에서 질소의 대부분은 pH 10 이상의 알칼리영역에서 제거된다. 이때 (2-21)식과 (2-22)식의 반응이 우선적으로 일어나며 pH 8 이하에서 (2-24)식과 같이 디클로라민이 형성됨으로서 나머지 질소가 제거된다. 또한 Foyn[1]과 Poon[2] 등은 해수를 전해질로하여 오수를 전해처리할 때 해수중에 녹아있는 Mg^{2+}, Ca^{2+} 등의 양이온에 의해 pH 10 부근에서 질소와 인이 제거된다고 보고한 바 있다.

3. 전해실험

3.1 전해장치

본 연구에서 사용된 연속식 전해장치의 개략도를 Fig.3.1 에 도시하였다.

연속식 전해장치는 유입수가 전해조의 하부에서 상향류로 유입되며 유출수는 전해조의 상부에서 유출되어 부상분리조의 하부로 유입되며 전해생성기포에 의해 에멀젼입자나 고형물등의 분리가 이루어질 수 있도록 하였다. 본 실험에서 사용한 전극기판은 Fig.3.2 에서와 같이 이리듐양극과 티타늄음극을 교대로 배열하였고 전극사이에 격막은 사용하지 않았다. 전해조의 전원은 DC 20 A, 50 Volt 용량의 직류전원 공급장치를 제작하여 사용하였다.

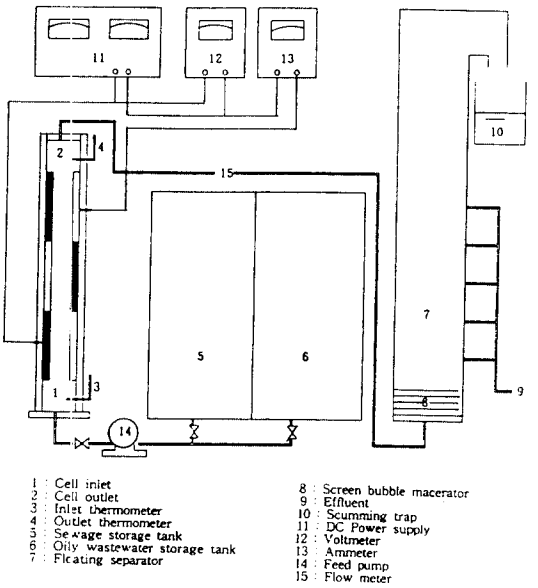

Fig.3.1 Schematic diagram of a continuous electrolytic reactor

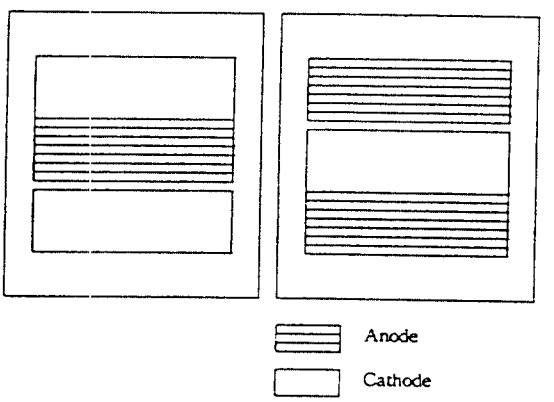

Fig.3.2 Electrode arrangement of batch and continuous electrolytic reactor

3.2 시료및 분석

3.2.1 시료

시료의 해수농도는 50 %로서 회분식 실험에서와 동일한 시료를 사용하였다. 이 시료는 회분식실험에서 결정된 최저해수농도보다 2.5 배 높으며 그 전기전도도는 13 m℧/cm 로 나타났다. 실험에 사용한 오수시료는 선박 H 호의 오수저장탱크에서 채취하여 분쇄기를 통과시킨 실폐수를 사용하였으며 시료의 성상은 회분식실험에서와 동일하다.

3.2.2 분석

본 실험에서 사용한 각종 분석방법은 환경공정시험법과 Standard Method 를 참고하였다.

4. 결과 및 고찰

회분식 오수전해처리실험의 결과를 토대로 하여 전해반응조의 연속처리성능과 그때의 최적전해조건을 고찰하기 위하여 Fig.3.1 과 같은 연속식전해처리장치를 사용하여 시료의 유량을 조절해 가며 실험한 결과를 분석하였다. 전극의 간극은 회분식 실험을 근거로 하여 6 mm 를 주로 사용하였으며 이때의 각 전기전도도별 전류와 전압은 회분식 실험에서와 동일하게 유지하였다.

4.1 전극간극의 영향

연속식 전해조에서 처리성능에 미치는 전극간극의 영향을 고찰하기 위하여 전류밀도를 3 A/dm2 으로 일정히 유지하면서 유량을 변화시킬 때 각 전극간극별 TCOD 와 SCOD 제거효율을 측정하여 Fig.4.1 과 Fig.4.2 에 나타내었다.

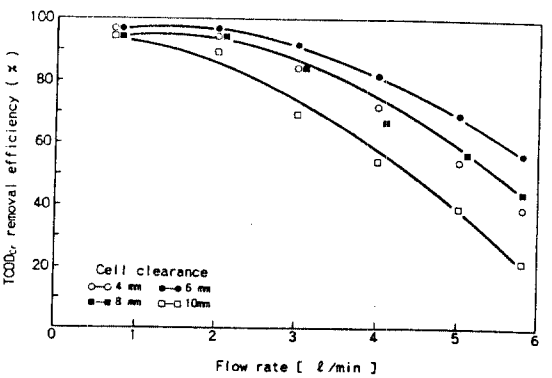

Fig.4.1 TCOD removal efficiency vs. flow rate at various cell clearances

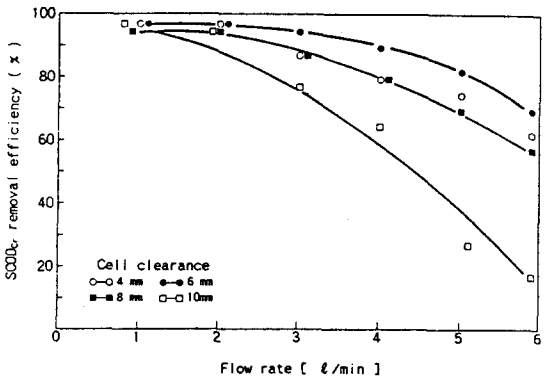

Fig.4.2 SCOD removal efficiency vs. flow rate at various cell clearances

여기에서 TCOD 의 제거효율은 유량이 증가할수록 전극간극별 차이가 없이 거의 같은 수치로 근접되지만 SCOD를 분석하면 각 전극간극별 제거효율의 변화가 뚜렷이 나타났다. 이것은 유분제거실험에서와 같이 전해가스에의한 기포부상분리로 처리수중의 비용해성 유기물질이 분리되어 스컴으로 제거되기때문에 TCOD의 경우 전극간극별 제거효율의 차이가 작게나는 것으로 생각된다. 전극간극별 제거효율의 비교에서 회분식실험의 결과와 마찬가지로 전극간극 6 mm 일 때가 가장 처리효율이 높은 것으로 나타났다. 이것은 전극간극과 유체의 전극면에서의 체류시간 사이의 상관관계가 6 mm 일때 최적전해조건이 되기 때문으로 생각할 수 있다. 이러한 최적전해조건을 확인하기 위하여 전극간극별 COD제거실험에서 측정한 pH의 변화를 Fig.4.3 에 나타내었다.

이것에 의하면 유량이 적을때 처리수의 pH가 낮게 나타나고 유량이 증가하면 pH가 중성영역으로 상승하였다. 이것은 유량이 증가하면 처리수중의 차아염소산의 농도가 희박해지고 대신 잔여 OH 의 농도가 높아지므로 pH 가 상승하며 유기물의 산화에 따른 이산화탄소의 발생으로 인해 pH가 중성이 되는 것으로 생각된다. 전해에 의해 음극에서 생성된 OH 와 염소가스가 반응하여 차아염소산이 발생되는 반응은 전극간극 6 mm일 때 가장 강한 산성이 되는 것으로 미루어 전극간극 6 mm 에서 처리수중의 차아염소산농도가 높아지며 따라서 COD 제거율이 높은 것으로 생각된다.

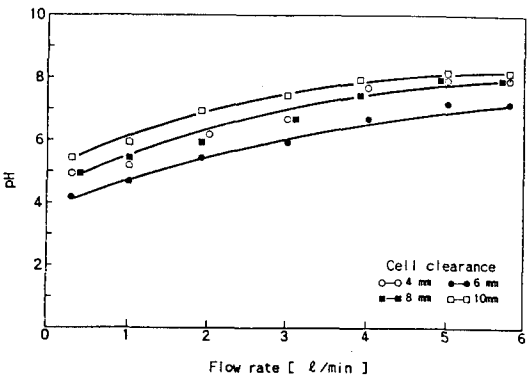

Fig.4.3 pH vs. flow rate at various cell clearances in continuous electrolytic reactor

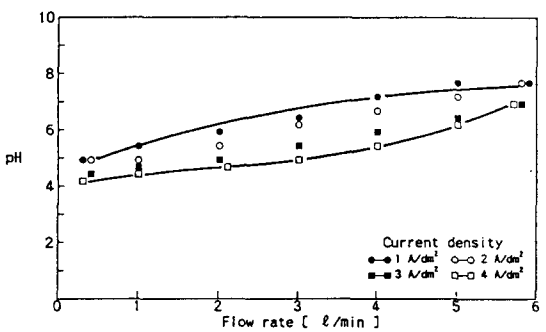

Fig.4.4 pH vs. flow rate at various current densities in continuous electrolytic reactor

한편 유량의 증가에 따른 전류밀도별 pH의 변화는 Fig.4.4 와 같이 전류밀도가 증가할수록 처리수의 pH는 낮게 되고 유량의 증가로 pH 는 상승하였다. 이것도 위의 전극변화에서와 같이 차아염소산농도의 영향과 전해에 의한 OH 의 농도가 전류밀도에 비례하여 높아지기 때문으로 생각된다.

4.2 전류밀도의 영향

연속식 전해조에서 전류밀도의 변화가 유기물의 제거효율에 미치는 영향을 고찰하기 위해 전극간극 6 mm일 때 유량을 증가시켜 가며 일정 전류밀도에서 TCOD, SCOD 및 SS의 제거율을 측정하여

Fig.4.5, Fig.4.6, Fig.4.7 에 정리하였다.

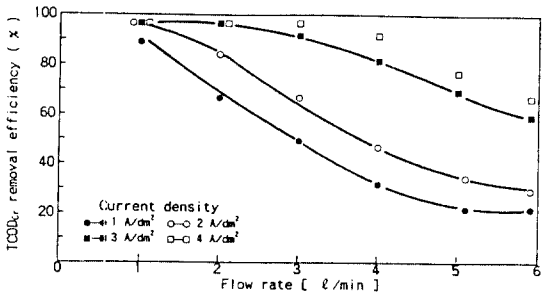

Fig.4.5 TCOD removal efficiency vs. flow rate at various current densities

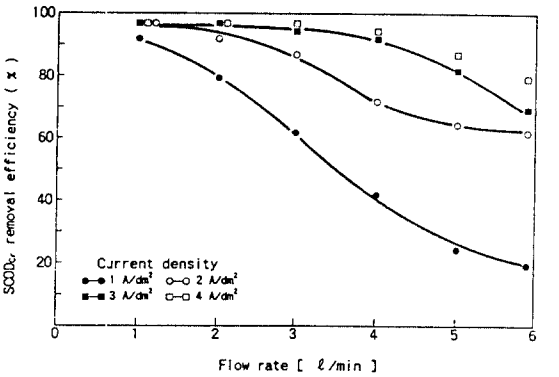

Fig.4.6 SCOD removal efficiency vs. flow rate at various current densities

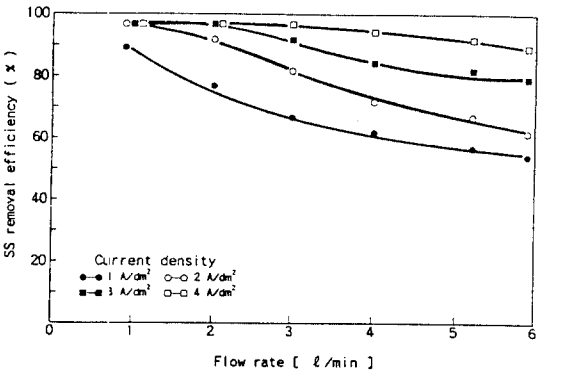

Fig.4.7 SS removal efficiency vs. flow rate at various current densities

이것을 고찰하여 보면 차아염소산의 산화에 의한 유기물의 제거속도는 유량의 증가에 따라 지수함수적으로 감소하고 있으며 전류밀도의 변화에 따라 TCOD 제거때 보다 SCOD 의 경우 제거효율의 변화가 보다 큰폭으로 나타나고 있다. 또한 유기물제거속도는 전류밀도에 비례하여 증가하고 있으며 처리수의 유기물농도는 초기농도에 영향을 받으므로 전해조의 유출수 유기물농도 C 는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$C = C_0 e^{KE} \quad [mg/L] \quad \cdots\cdots (4\text{-}1)$$

$$E = A/QC_0 \quad [A.min/mg_{(COD)}] \quad \cdots\cdots (4\text{-}2)$$

여기에서 E는 유기물부하당 인가되는 전기량으로 정의할 수 있으며 주어진 전해조조건에서 (4-2)식을 이용하여 전해처리장치의 용량을 산정할 수 있다. (4-1)식을 변형하면

$$\ln(C/C_0) = -KE \quad \cdots\cdots (4\text{-}3)$$

여기에서 K 는 전해처리의 비례상수이며 전류효율을 을 나타낸다. 또한 전해상수 K 는 실험의 결과로부터 구할 수 있으며 ln(C/Co) 와 E 값을 변수로 하는 직선의 기울기가 된다. K의 값은 작을수록 전해처리성능이 우수함을 나타내는데 본 실험에서는 Fig.4.8 에서와 같이 유기물제거효율 90 % 이상일 때의 K 값은 0.02 이하이고 80% 이상에서 0.05 이하로 나타났다.

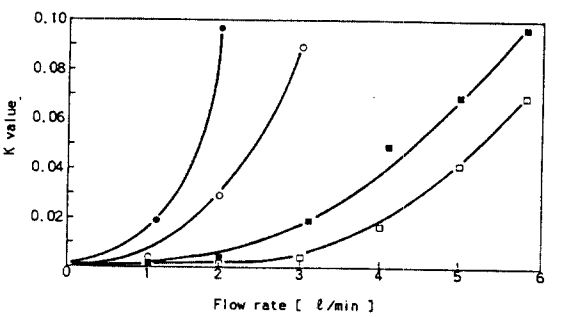

Fig.4.8 K value vs. flow rate at various current densities. Current density

5. 결 론

선박에서 발생하는 오수를 처리하기 위하여 DSA형 불용성전극인 Ti/IrO$_2$ 양극과 H-C metal

음극을 사용한 무격막전해처리장치를 고안하고 이것을 이용하여 선박의 실폐수를 연속식으로 처리한 결과는 다음과 같다.

1. 선박오수의 연속식 최적전해처리조건은 전극간극 6 mm, pH 6 이하이며 전해질로 사용된 해수의 농도는 20 % 이상이다.
2. COD 의 제거속도는 유량의 증가에 따라 지수함수적으로 감소하며 유출수의 COD 농도는 $C = C_o e^{KE}$ 와 같이 나타낼 수 있다.
3. COD의 제거속도는 부가된 전기량에 일차적으로 비례하였으며 단위오염부하당 필요전기량은 $E = A/QC_o$[A.min/mg_{COD}] 와 같이 나타낼 수 있다.
4. COD 제거율 90 % 이상일 때 전해상수 K 의 값은 0.02 로 나타났다.

참 고 문 헌

1) Foyn,E., "Removal of sewage nutrients by electrolytic treatment", *Verh. Intern. Verein.Limnology*, No.15, pp.569-579, (1964).
2) Poon,C.P.C.,"Electrochemical process for sewage treatment"*Proc.28th Industrial Waste Conference, Purdue Univ.*, pp. 281-292, (1973).
3) Poon,C.P.C. and Brueckner,T.G., "Physicochemical Treatment of Wastewater seawater mixture by electrolysis", *J. WPCF*, Vol.47, No.1, pp.66-78, (1975).
4) Himpell L. *et al.*, "Electrochemical degradation of domestic wastewater", *28th Purdue Univ. Industrial waste conference proceedings*, pp.214-223, (1973).
5) Ramirez, E.R., Johnson, D.L.and Clemens, O.A., "Direct comparision in physico-chemical Treatment of packinghouse wastewater between dissolved air and electroflotation", *Proc. 31th Waste Conference,Purdue Univ.*, pp.563-573, (1976).
6) 박승조, 장철현,"BPBE cell에 의한 중금속 함유 폐수처리," 대한환경공학회지, Vol.9, No.1, (1987).
7) 이승무, 홍지형, 박진원,"전해부상법에 의한 색소성분제거에 관한 연구", 산업기술 연구소 논문집,Vol.21, No.2, pp.163-171, (1989).
8) 임재호, "연속식 전해부상법에 의한 염색폐수의 처리효과에 관한 연구",연세대학교 석사학위논문, (1987).
9) M.J.Sparnaay, "The electrical double layer," Pergamon Press, pp.7,57,148, (1972).
10) Tohan Kulstra "Polarigability effects in the electrostatic repulsion between charged colloidal particles" *J. of Colloid and Interface Science*, Vol.153, No.1, pp.30-36, (1992).
11) 田島 榮,"電氣化學通論," 共立出版株式會社, pp.142-147, (1986).
12) Fukui,Y.and Yuu,S.,"Development of apparatus for electroflotation", *Chemical Engineering Science*, Vol.39, No.6, pp.939-945, (1984).
13) Fukui, Y. and Yuu, S., "Removal of colloidal particles in electroflotation", *J. of NACE*, Vol.31, No.2, pp.201-208, (1985).