한국환경과학회지 제10권(제6호), 401~405, 2001
J. of the Korean Environmental Sciences Society

유류고형화제에 의한 유함유 폐수 중의 유류 제거 공정 개발

주 창 식 · 홍 성 수 · 황 덕 기* · 김 영 일* · 박 흥 재** · 정 성 욱**
부경대학교 화학공학과, *태성 E&C, **인제대학교 환경시스템학부
(2001년 8월 7일 접수; 2001년 11월 23일 채택)

Development of Oil Separation Process from Oily Waste Water Using Oil Gelling Agent.

Chang-Sik Ju, Seong-Soo Hong, Duk-Ki Hwang*, Young-Il Kim*, Heung-Jai Park and Sung-wook****
Dept. of Chem. Eng., Pukyong National University, Busan 608-737, Korea
**Taesung Environments & Chemistry, Co. Ltd.*
***Dept. of Environ. System, Inje University, Kimhae 621-749, Korea*
(Manuscript received 7 August, 2001; accepted 23 November, 2001)

For the purpose of developing a new process for the elimination of oil components from oily waste water, experimental researches using oil gelling agent were performed. The process is composed of three units, that is, decantator, gelling column and adsorption column. 10g of gelling agent in the gelling column could effectively absorb 15.65g of oil from ship washing waste water and 16.93g of oil from steel industry waste water. COD in waste waters dramatically diminished not in the gelling column but in the adsorption column. The gelling is hindered by other organic components in waste water, and the optimum space time for the gelling column is 20min. 1g of gelling agent absorbed 3.7-4.0g of oil from waste waters with 25 min in the batch operation.

Key words : oil separation, gelling agent, waste water, COD

1. 서 론

우리나라에서는 매년 40만톤 이상의 폐유와 50만톤 이상의 폐 유기용제가 배출되고 있으며, 석유정제업에서 배출되는 10만 kℓ의 유함유(油含有) 폐수를 비롯하여 각종 대규모 및 중소 사업장에서부터 하루에도 엄청난 양의 유함유 폐수가 발생되고 있는 것으로 추정된다[1].

이러한 폐유와 유함유 폐수가 정상적인 처리과정을 거치지 않고 방류되면, 비록 그 양이 적을지라도 폐유 중의 기름 성분이 하천이나 바다의 표면에 유막을 형성하여 산소의 출입을 억제함으로써 각종 심각한 환경문제를 일으키게 된다[2,3]. 폐수처리 전문 인력이나 설비를 갖추기 어려운 소규모 영세 사업장에서는 발생되는 유함유 폐수의 대부분을 그대로 방류하는 예가 많을 것으로 예상되어 이 문제에 관한 해결책이 절실하다고 볼 수 있다.

하천이나 해양에 유출된 유류는 주로 oil fence를 친 후 유화제를 살포하는 방법으로 처리해 왔으나, 이 방법은 해저침전으로 인한 2차 오염을 일으키기 때문에 실제로 근본적인 처리 방법이라 할 수는 없었다[4]. 따라서 2차 오염을 동반하지 않는 유출유 처리 방안이 다각도로 연구되어 왔고, 근래에 와서는 우리나라에서도 유류고형화제를 사용하여 유출된 유류를 처리하는 방법이 사용되기 시작하고 있다[5]. 하천이나 해상에 유출된 유류의 처리에 유류고형화제를 사용하면, 유류고형화제가 유출된 기름에 신속히 작용하여 비중이 낮아 물에 뜨는 덩어리를 형성하므로 이를 제거하면 유출유를 2차 오염 없이 효과적으로 처리할 수 있게 된다.

이러한 유류고형화제는 하천이나 해상에 유출된 유류의 처리 뿐 아니라 각종 산업현장에서 배출되

Corresponding Author; Chang-Sik Ju, Dept. of Chem. Eng., Pukyong Nat'l Univ., Busan 608-739, Korea
Phone : +82-51-620-1455
E-mail : csju@pknu.ac.kr

는 유함유 폐수 중의 유류도 효과적으로 고형화시킬 수 있을 것으로 예상된다. 특히 유류고형화제를 사용하여 유함유 폐수 중의 유류를 효과적으로 제거할 수 있는 간편한 유함유 폐수처리 장치가 개발되면, 주유소, car center 등 유류를 취급하는 소규모 업소에서 발생되는 유함유 폐수를 폐수처리 전문가를 상주시키지 않고도 효과적으로 처리할 수 있게 되어 유함유 폐수로 인한 수질 오염 저감에 크게 기여할 것으로 기대된다. 폐유처리 시스템을 구축하고 있는 대규모 기업에서도 시스템 구축비용과 장치 가동비용의 부담이 막중하여 원활하고 실질적인 폐수처리가 이행되지 못하고 있는 경우가 많아 이 장치의 적용이 가능할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 현재 국내에서 개발되어 사용되고 있는 유류고형화제를 사용하여 산업 현장에서 배출되는 유함유 폐수 중의 유류를 효과적으로 제거할 수 있는 간편하고도 효과적인 유함유 폐수 처리 공정을 개발하기 위한 실험적 조사를 행하였다. 선박세정 폐수와 철강 폐수를 대상으로 하여, 먼저 기름층을 형성하고 있는 기름을 유류고형화제를 사용하여 고형화시켜 제거한 후, 잔류하고 있는 유막형 기름과 에멀젼형 기름을 제거하는 간편한 유함유 폐수처리 장치를 설계 제작하였다. 제작된 유함유 폐수 처리장치를 사용하여 잔류하는 유류의 분리, 제거 실험을 행하였으며, n-hexane 추출법과 망간법으로 잔류기름의 함량과 COD를 분석하여 폐수 중의 기름성분 제거 효율을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

유류고형화제의 emulsion형 기름 폐수로부터의 유류고형화 능력을 조사하기 위해서 회분 평형 실험을 행하였다. 회분 평형실험에서는 1 ℓ의 emulsion형 기름 폐수에 1.5g의 유류고형화제를 혼합하여 1시간 동안 교반한 후 잔류하는 기름의 함량을 측정하였다.

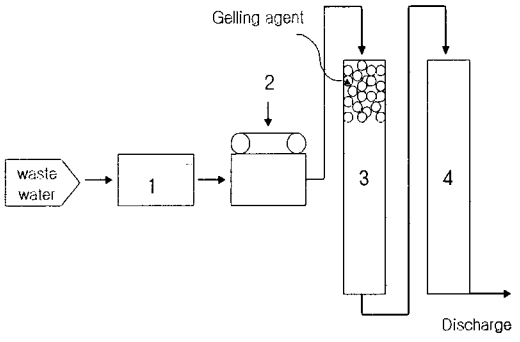

Fig. 1. The schematic diagram of the oil removal process using oil gelling agent.
1 : Decantation tank 2 : Gelling agent inlet
3 : Gelling column 4 : Adsorption column

본 실험에 사용한 공정은 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 폐수 중의 기름층을 제거하는 전처리 공정과 기름층이 제거되어 기름이 emulsion 형태로 존재하는 emulsion 형 기름 폐수를 처리하는 본 공정으로 구성되어 있다. 유류고형화제를 사용하여 기름 성분을 다량 함유하고 있는 선박세정 폐수와 철강 폐수 중의 유류 제거 실험을 행하였다.

유류고형화제로는 고무가 주성분인 TG-100을 사용하였고, emulsion 형 기름 폐수와 공정을 거쳐 배출되는 배출유 중의 기름 함량은 n-hexane 추출법을 사용하여 측정하였으며, COD는 과망간산 칼륨법을 사용하여 측정하였다[6].

먼저, 전처리 과정으로 대상 유함유 폐수를 유수분리조(Fig. 1의 1)에서 정치시켜 상부의 기름층과 하부의 emulsion 형 기름 폐수로 분리시킨 다음, 유류고형화제인 TG100을 살포(Fig. 1의 2)하고 고형화된 기름을 제거한다.

기름층이 제거된 emulsion 형 기름 폐수를 펌프를 이용하여 고형화조(Fig. 1의 3)의 상부로 유입시킨다. 고형화조는 내경 5 cm, 높이 76 cm(용량이 약 1.5 ℓ)의 acryl제 column으로 내부에는 10g의 유류고형화제가 충전되어 있다. 본 연구에서 사용한 유류고형화제와 기름을 고형화시킨 덩어리는 비중이 1보다 작아 물에 뜨기 때문에 폐수를 고형화조의 상부로 유입시켰다.

고형화조를 통과한 폐수는 활성탄이 충전된 흡착조(Fig. 1의 4)를 거쳐 최종 배출수로 배출되게 된다. 고형화조와 흡착조의 하부로 배출되는 폐수를 매 500 m ℓ 간격으로 시료를 채취하여 기름 함유량과 COD의 변화를 측정하였다.

계량 펌프와 유량계를 사용하여 고형화조로 유입되는 폐수의 유속을 변화시켜 폐수 유입속도(결과적으로 공간시간)가 고형화에 미치는 영향도 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 선박 세정폐수와 철강 폐수로부터 두 단계의 공정으로 기름을 제거하는 실험적 조사를 행하였다. 먼저 전처리 과정으로 폐수를 정치시켜 기름층과 emulsion 형 기름 폐수로 분리하고, 기름층은 유류고형화제를 사용하여 고형화시켜 제거하였다. 기름층이 제거된 emulsion형 기름 폐수를 유류고형화제가 충전된 고형화조와 활성탄이 충전된 흡착조을 통과시켜 폐수 중의 기름을 제거하였다.

기름층이 분리된 emulsion 형 기름 폐수의 기름 함량을 n-hexane 추출법으로 분석한 결과 선박 세정폐수와 철강 폐수의 기름 함량은 각각 6,470mg/ℓ와 8,650mg/ℓ였다.

3.1. 회분 평형실험

본 연구에서 사용한 유류고형화제의 emulsion 형 기름 폐수에 대한 고형화 성능을 조사하기 위해서 행한 회분 평형실험에서 얻을 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 보면, 고형화 시간이 경과하면 선박 세정폐수와 철강 폐수 모두 잔류 기름 함량이 크게 감소하는 것을 알 수 있다.

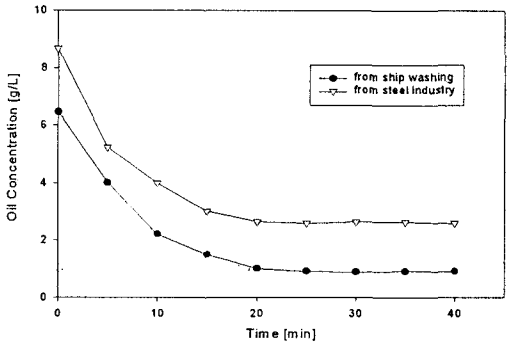

Fig. 2. Changes of concentration with time for batch operation. (1 ℓ waste water+1.5g gelling agent)

Fig. 2에 나타난 평형 잔류량으로부터 계산된 고형화제 1g당의 평형 고형화량은 선박 세정폐수의 경우 3.7g, 철강 폐수의 경우 4.0g으로 철강 폐수의 경우가 다소 높은 것으로 나타났다. 평형에 도달하는 시간은 철강 폐수의 경우 약 20분, 선박 세정폐수의 경우 약 25분으로, 철강 폐수의 경우가 다소 빨리 평형에 도달하는 것을 알 수 있다.

유류고형화제의 제조사에서 제공한 자료에 의하면, 벙커 C를 제외한 다른 기름의 경우 1g의 고형화제가 약 10g의 유출유을 고형화 할 수 있고, 이에 소요되는 고형화 시간이 5분 이내로 되어있다. 회분 평형실험의 결과를 제조사에서 제공한 자료[7]와 비교해 보면, 고형화 능력은 떨어지고 고형화 시간은 길어졌다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 본 회분 평형실험에서 사용한 emulsion 형 폐수는 유출유에 비해서 그 농도가 크게 낮을 뿐 아니라 분산되어 있는 것이 주 원인인 것으로 추정된다. 아울러 세제 등의 함유량이 많은 선박 세정폐수에 대한 고형화 능력이 철강 폐수의 경우보다 더 낮은 것으로 미루어보아 폐수 중의 세제 등 다른 이물질들도 유류고형화제의 고형화 능력을 감소시키는 원인으로 작용했다고 추정할 수 있다.

3.2. 고형화조에 의한 유류 제거 효과

회분 평형실험의 결과 emulsion형 폐수 중의 기름 성분 고형화에는 20-25분이 소요되는 것으로 나타났으므로, 고형화조의 공간시간을 30분으로 하여 emulsion형 폐수로부터 연속적으로 기름을 제거하는 실험을 행하였다. 고형화조의 유출 유량에 따른 유출류 중의 기름 농도 변화를 Fig. 3에, 기름 제거율의 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

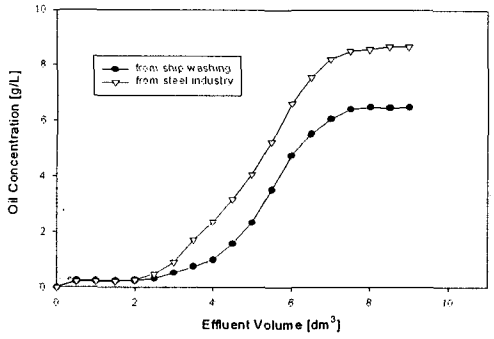

Fig. 3. The variation of oil concetration in the effluents with effluent volume from the gelling column.

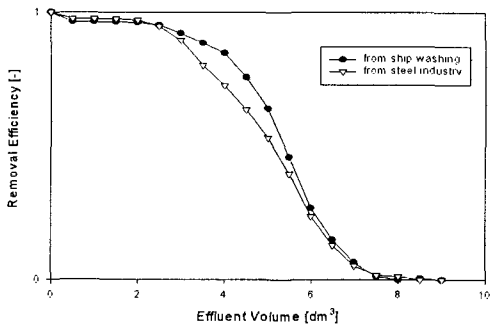

Fig. 4. The variations of oil removal efficiency with effluent volume from te gelling column.

Fig. 3과 4를 보면, 유출 유량이 선박 폐수의 경우 2.5dm^{3}이 철강 폐수의 경우 2.0dm^{3}이 될 때까지는 기름의 제거가 효과적으로 진행되어 제거율 97%가 유지되지만, 유출 유량이 더 이상 증가하면 유출유 중의 기름 농도는 급격히 증가하고 기름 제거율은 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 유출 유량이 2.0-2.5dm^3 이상이 되어도 고형화는 계속되지만, 유출유 중의 기름 농도가 0.3g/ℓ 이상이 되어 기름이 효과적으로 제거된 것으로 보기 어렵다.

Fig. 5는 유출유의 부피에 따른 고형화조 내의 유류 고형화제에 축적되는 기름의 누적량을 나타낸 것이다.

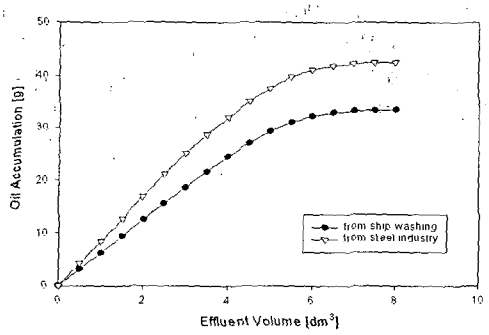

Fig. 5. The variation of amount of oil accumulated on the gelling agent in the gelling column.

Fig. 5를 보면 유류고형화제 10g을 사용한 경우, 최대 기름 누적량은 선박 세정 폐수와 철강 폐수의 경우 각각 33.4g과 42.5g이고, Fig. 3에서 효과적인 기름 분리가 진행되는 범위로 밝혀진 선박 폐수의 유출 유량이 2.5dm^3 일 때의 기름 누적량은 15.65g, 철강 폐수의 유출 유량이 2.0dm^{3}일 때의 기름 누적량은 16.93g인 것을 알 수 있다. 이 유출 유량에 따른 기름 누적량의 변화는 Fig. 3의 자료와 함께 실제 조업에서 처리 가능한 기름의 양을 예측할 수 있는 중요한 자료로 생각된다. 이와 같이 효과적인 기름 분리가 진행될 수 있는 기름 누적량이 두 폐수에서 다소 차이가 나는 것도 선박 폐수에는 고형화에 지장을 초래할 수 있는 세정제 등 다른 이물질이 철강 폐수보다 많은 것에서 기인된다고 추정된다.

3.3. COD 제거 효과.

Fig. 6은 유출 유량에 따른 고형화조로부터 배출되는 유출유 중의 COD 변화를 나타낸 것이다.

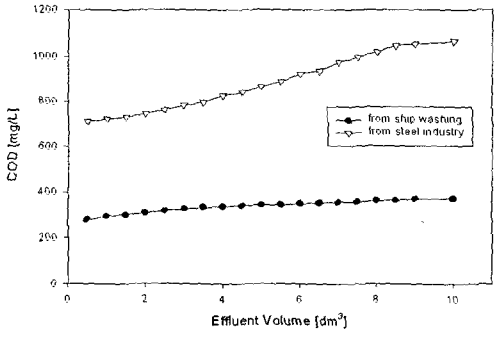

Fig. 6. The variation of COD with effluent volume in the gelling column.

Fig. 6을 보면, 고형화조에서 배출되는 유출유 중의 COD는 유출 유량에 따라 다소 증가하는 경향은 보이지만 그 변화가 그다지 크지 않다는 것을 알 수 있다. 철강 폐수의 경우, 고형화조로 유입되는 emulsion 형 폐수의 COD는 1,064.3mg/ℓ, 초기 유출유의 COD는 712mg/ℓ로 COD 제거율이 33.1%이었다. 선박 세정 폐수의 경우에는 유입되는 emulsion형 폐수의 COD와 초기 유출유의 COD가 각각 372.2mg/ℓ와 278mg/ℓ로 COD 제거율이 25.3%에 지나지 않는다.

이는 고형화조에서 기름은 효과적으로 제거되지만, COD의 제거는 효과적으로 이루어지지 않는다는 것을 의미한다. 이러한 결과로부터 유함유 폐수의 COD는 전적으로 폐수 중의 기름 성분에서 기인되는 것이 아니라, 기름 이외의 다른 유기물이 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 선박 세정폐수의 COD 제거율이 철강 폐수의 COD 제거율보다 크게 낮은 것도 선박 폐수 중에는 세정제 등 다른 유기물질들이 철강 폐수보다 더 많이 존재하기 때문인 것으로 이해할 수 있다.

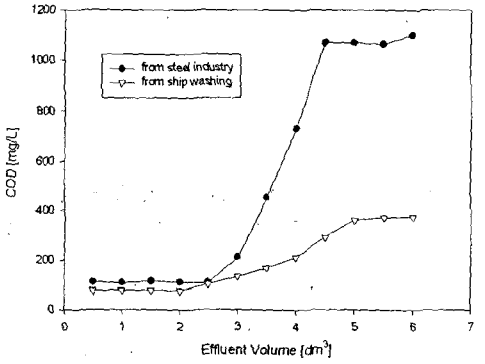

Fig. 7. The variation of COD with effluent volume in the adsorption column.

본 연구에서는 고형화조를 거쳐도 제거되지 않는 COD의 제거를 위해서 고형화조 다음에 활성탄이 충전된 흡착조를 설치하여 COD의 제거를 시도하였다. 흡착조에서 유출 유량에 따른 유출유의 COD 변화를 나타내고 있는 Fig. 7을 보면, 고형화조에서 기름의 제거가 효과적으로 이루어지는 유출 유량 범위 내(선박 세정폐수의 경우 2.5dm^3, 철강 폐수의 경우 2.0dm^3)에서는 흡착조를 통과한 유출유의 COD는 크게 감소하여, 선박 세정폐수와 철강 폐수의 COD가 각각 78mg/ℓ와 110mg/ℓ를 나타내었다. 그러나, 유출 유량이 증가하면 흡착조를 통과한 유출유의 COD가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 유출 유량의 증가로 인하여 흡착조의 흡착능이 저하된 영향도 있겠으나, 고형화조에서

고형화가 충분히 일어나지 못하여 흡착조로 유입되는 폐수 중의 기름 농도가 증가하여 활성탄이 기름으로 오염되었기 때문인 것으로 추정된다.

3.4. 공간시간의 영향.

본 연구에서 대부분의 실험은 회분 평형실험의 결과를 바탕으로 공간시간을 30분으로 하여 진행되었다. 그러나, 연속식으로 조작되는 고형화조와 흡착조는 입구 유속, 즉 공간시간의 영향을 크게 받는다. 철강 폐수를 대상으로 하여 공간시간이 고형화 공정에 미치는 영향을 조사한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

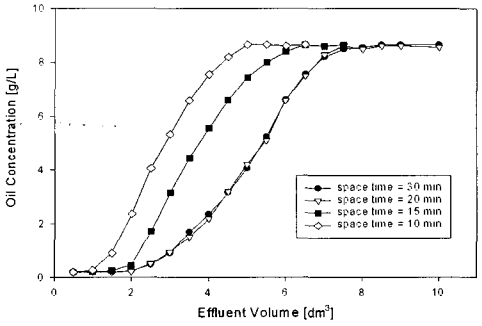

Fig. 8. The effect of space time on the oil concentration in the steel industry waste water from the gelling column.

Fig. 8은 공간시간을 달리한 몇 가지 경우에 대해서 유출 유량의 증가에 따른 유출유 중의 기름 농도 변화를 나타내고 있다. Fig. 8을 보면, 고형화조 입구의 유속이 증가하여 공간시간이 감소하면 유출 유량에 따라 유출유 중의 기름 농도가 빠르게 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나, 공간시간이 20분 이상이 되면 공간시간의 영향은 거의 없는 것을 알 수 있다.

이는 입구 유속이 증가하여 공간시간이 감소하면 유류고형화제와 폐수 속 기름과의 접촉시간이 감소하여 고형화가 원만히 진행되지 못하기 때문이라 해석되며, 이 경우에는 유류고형화제 단위 무게 당 최대 기름 누적량도 감소하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

유류고형화제를 이용하여 유함유 폐수 중의 기름 성분을 제거하는 공정을 개발할 목적으로 행해진 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같이 요약될 수 있다.

1) 유류고형화제 1g당의 평형 고형화량은 선박 세정폐수의 경우 3.7g, 철강 폐수의 경우 4.0g으로 철강 폐수의 경우가 다소 높은 것으로 나타났다. 고형화 평형에 도달하는 시간은 철강 폐수가 약 20분, 선박 세정폐수가 약 25분으로 철강 폐수가 다소 빨리 평형에 도달하였다.

2) 유류고형화제 10g이 효과적으로 처리할 수 있는 emulsion형 폐수의 양은 선박 폐수의 경우 2.5dm^3, 철강 폐수의 경우 2.0dm^3이고, 이 경우 유류고형화제의 기름 누적량은 각각 15.65g과 16.93g이었다.

3) 고형화조의 공간시간이 감소할수록 유출 유량에 따른 유출유 중의 기름 농도가 빠르게 증가하였다. 그러나, 공간시간이 20분 이상이 되면 공간시간의 영향은 거의 없었다.

4) 선박 세정폐수는 세정제 등 다른 이물질을 많이 함유하고 있어 철강 폐수에 비하여 고형화가 용이하지 않았다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 산학연 컨소시움 사업비로 수행되었으며 이에 감사드린다.

참 고 문 헌

1) 이창섭, 1995, 유류오염의 현황과 대책, 해양오염 방지를 위한 정책대토론회, 96-105.
2) 水谷知生, 1998, 중유 유출에 의한 해양오염과 야생보호, 첨단환경기술, **6**(9), 20~24.
3) 澤野伸浩, 1998, 해양 표류중유의 회수작업 상황, 첨단환경기술, **6**(9), 14~19.
4) 고성환, 1998, 유처리제의 사용이 유류분해 미생물에 비치는 영향, 첨단환경기술, **6**(9), 2~9.
5) 주창식, 황덕기, 강전택, 2001, 특허 제 0298655호, 유류 고형화제.
6) Greenberg A.E., Trussell R.R., & Clesceri L.S., 1985, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th Ed., Washington, 532-533.
7) 태성 E. & C., 2001, 새로운 유고형화제, 태성 E. & C. Catalog.