

IMO 협약 개정에 따른 Bilge Separator 개발에 관한 연구 I

- 에멀전 분리에 관한 연구 -

임재동* · 박상호** · 김인수***

*한국해양대학교 대학원, **한국해양대학교 건설환경공학부 시간강사, ***한국해양대학교 건설환경공학부 교수

Study of development of Bilge Separator for new IMO Regulation I

- Demulsification -

Jae-Dong Lim* · Sang-Ho Park** · In-Soo Kim***

*Graduate school of Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

**Division of Civil and Environmental Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

**Division of Civil and Environmental Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

요약 : 새롭게 적용되는 IMO 규정에 적합한 Bilge Separator를 개발하기 위하여 Bilge 폐수에 함유된 Emulsion의 처리가 매우 중요하다. 에멀전의 경우 그 안정성으로 인해 육상에서도 처리하기가 매우 까다로운데 본 연구에서는 화학적인 방법을 이용하여 Emulsion의 안정성을 파괴하여 처리하고자 하였다. 파괴된 기름 입자는 서로 응집하여 부상처리 되게 되는데, 선박은 특성상 장치의 설치장소가 협소하기 때문에 Bilge 폐수의 처리에 시간이 충분치 않다. 이러한 문제의 해결과 화학적 처리에 가장 기본이 되는 응집제의 선정과 기본적인 환경요인들을 결정하여 실험을 진행하였다. 실험결과 국내 제품 중의 응집제를 선정하였고 가장 응집효과가 좋은 pH 영역과 응집제의 투여량을 결정하여 이를 바탕으로 에멀전 함유 Bilge 폐수를 처리한 결과 IMO에서 정한 기준을 만족하는 결과를 얻을 수 있었다.

핵심용어 : 유수분리기, 필지 세퍼레이터, 필지 폐수, 에멀전,

ABSTRACT : Treatment of Emulsion is very important to development of Bilge Separator for new IMO Regulation. It is too difficult to demulsify the emulsion in the bilge waste water, so we use chemical treatment to break emulsion stability. Broken oil particle is treated by flotation. Bilge Separator on the Ship doesn't have enough time to treat Bilge waste water because of small space in the ship. For the solution to this problem, we experiment to find primary factor as coagulator, pH, and amount of coagulator. As the basis of test, we decided coagulator, pH and quantity of coagulator.

KEY WORDS : Bilge Separator, Oily Water treatment, Bilge water, O/W Emulsion.

1. 서 론

산업발달과 인구증가, 국가 경제의 발전의 영향으로 인한 수출입 물동량 증가는 우리나라 각 항·포구를 드나드는 선박의 수를 급격히 증가시켰다. 그동안 선박 내에서 발생한 오염물질은 제대로 처리되지 않고 선외로 배출되었었다. 선외로 배출되는 오염물질의 양이 증가함에 따라 해양오염이 심화되고 이는 해양 생태계의 파괴로 이어져 그 위해성이 인간에게로 돌아오

고 있는 실정이다. 선박에서 발생한 오염물질을 합리적으로 배출하기 위한 국제적인 배출 기준이 필요하게 되었고 이에 IMO에서는 선박 내 오염물질의 선외배출에 관한 각종 기준을 마련해 규제를 해오고 있다. 선박에서 발생하는 오염물질은 Ballast Water, Sewage, Bilge 폐수, TBT 방오페인트, 그리고 대기오염물질을 들 수 있다. 선박에서 발생하는 오염물질 중에서 대표적인 Bilge 폐수는 기관실과 화물창 Bilge에서 발생하는 모든 폐수들이 모여 형성하게 되는데, 모든 선박에 Bilge Separator가 설치되어 Bilge 폐수를 처리하여 배출하도록 하였으나 장치 자체의 문제점과 이를 운용하는 선원들의 운용능력의 미흡으로 인해 제대로 처리되지 않고 선외로 배출되는 실정이었다. 이에

*정회원, idlim@bada.hhu.ac.kr 011)569-9169

**정회원, rha94@nate.com 051)410-4983

***정회원, iskim@mail.hhu.ac.kr 051)410-4416

IMO에서는 선박내의 Bilge 폐수를 처리하기 위한 Bilge Separator의 새로운 형식승인 방법과 절차에 관하여 의결하였다. IMO MEPC 49차 회의에서 Bilge Separator의 형식승인을 위한 에멀전(Emulsion)의 구성요소 및 제조절차, Test rig, 형식승인을 위한 시험절차를 결정하였다. 이 결정에 따르면 기관실에서 일반적으로 사용되는 산화제(agent), 유화제(emulsifier), 용제(solvent)나 계면활성제(surfactant)에 의하여 기름이 에멀전 상태로 변화하여 Bilge Tank에 존재함에 따라 기존의 Bilge Separator로는 처리가 어려웠고 장치의 가동기록을 위한 기록 장치의 추가도입과 선원의 훈련에 대하여 강한 규정을 적용하도록 하였다. 이번 결정에 만족하는 Bilge Separator의 개발을 위해서는 기존 Bilge Separator에 새로운 장치를 추가하거나 기존에 부합하는 새로운 Bilge Separator의 개발이 필요하다.

Bilge 폐수에 함유되어있는 오일 에멀전은 상당히 안정한 상태로 존재한다. Bilge 폐수의 에멀전은 위에서 언급한 것과 같이 계면활성제나 유화제와 섞여 형성되는 화학적 에멀전과, 각종 기계류에서 발생하는 기계적 에멀전이 있는데, 화학적 에멀전의 경우에는 특별히 처리를 하지 않으면 아주 오랜시간 그 상태를 유지하게 된다. 기계적 에멀전의 경우 또한 아주 안정한데 화학적 에멀전보다는 약간 큰 입자형태의 에멀전이다. 본 연구에서는 화학적 처리법을 이용하여 에멀전 오일의 안정성을 파괴하고 파괴된 기름입자들을 서로 응집시켜 부상 처리하는 방법에 관하여 연구하였다.

본 연구는 우리나라 조선 기자재 업체들이 당면한 시급한 문제들을 해결하고 그 동안 수입에 의존하고 있던 조선기자재 시장에 수입대체 효과를 일으킬 수 있으며 수출촉진 효과를 기대할 수 있어 명실상부한 조선강국으로서의 면모를 과시할 수 있도록 할 것이다.

2.. 실험재료 및 실험방법

2.1 시약 및 시료

실험에 사용된 시약은 특급 및 일급 시약을 사용하였으며 증류수는 2차 정류된 초순수를 사용하였다. 응집제는 Bilge Separator의 제품화 후에 쉽게 적용할 수 있도록 기존에 판매되는 제품 중에서 선정하였다. 실험에 사용된 시험 유체의 경우 IMO에서 규정하는 방법에 의하여 제조하였으며 청수에 6% 비율로 섞어 시험하였다.

2.2 시험유체(Test Fluid) 제조

IMO에서는 형식승인 시험을 위하여 시험유체에 대해 규정하였다. 시험유체 A는 ISO 8217에 의한 marine residual fuel oil type RMG35(밀도 980kg/m³ 이상 at 15°C), 시험유체 B는 ISO 8217에 의한 marine residual fuel oil type DMA35(밀도 830kg/m³ 이상 at 15°C), 시험유체 C는 기름과 청수의 혼합물로서 시험

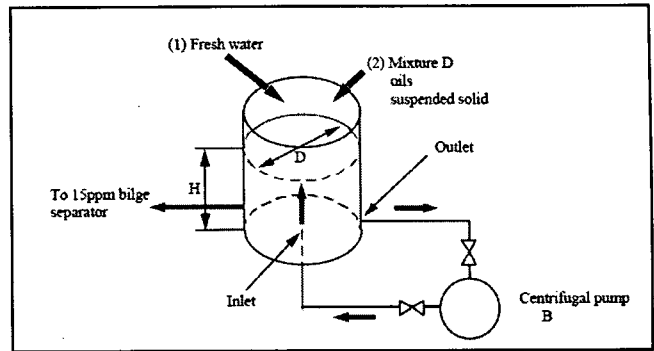


Fig 1. Tank of Test Fluid "C"¹⁾

유체 C 1kg 제조를 위해 청수 947.8g, 시험유체 A 25.0g, 시험유체 B 25.0g, 건조된 형태의 유화제(sodium salt dodecylbenzene sulfonic acid) 0.5g, 산화철(Fe₃O₄) 1.7g (90% 10 μ m 이하, 10% 최대 입자크기 100 μ m)을 준비한다. 준비된 재료들을 순서에 맞게 혼합하여 시험유체 C를 제조한다. 시험유체 C는 안정적인 혼합 상태를 유지하기 위하여 3000rpm 이상의 회전수를 가지는 원심펌프를 이용하여 1시간가량 순환시켜 혼합한다. 1시간이 지난 후에는 처음 순환유량의 10%정도 감소된 유량으로 펌프를 가동시켜 안정된 혼합 상태를 유지한다.¹⁾

2.3 응집제 선정

응집제 선정을 위해 효과적인 응집제로 알려진 국내 제품, 미국제품, 일본제품을 선정하여 Bilge 폐수에 포함된 에멀전의 응집 실험을 수행하였다. 응집 실험은 기존의 선박용 유수분리기의 처리 시간이 20분 미만인 것을 감안하여 응집 시간을 5분으로 정하였고(혼합과 부상에 약 15분 정도 소요 예상), IMO에서 규정한 방법으로 제작된 테스트 시료를 6%비율로 청수에 섞어 Bilge 폐수를 제작하였으며 이 가상의 Bilge 폐수에 각각의 응집제를 투여하고 NaOH를 이용하여 pH를 8로 조정하여 혼합한 뒤 5분후 테스트 시료의 분리상태를 살펴보았다.

2.4 응집조건선정

본 연구에서는 에멀전 함유 Bilge 폐수의 수질 특성 중 폐수내에서의 응집 반응성에 영향을 줄 수 있는 pH, 응집제의 주입농도에 따라 미립자의 표면전위를 측정하여 최적응집조건을 설정하였다. 응집의 경우 시료의 pH나 온도, 포함된 전해질의 이온화 세기에 따라 응집 강도가 변화되는데 본 연구에서는 온도와 전해질은 고려하지 않고 pH에 대해서만 실험을 수행하였다. 이는 응집에 가장 결정적인 요인으로 작용하는 Zeta Potential이 pH에 따라 변하기 때문이다. 이러한 이유로 시료의 pH를 변화시키면서 응집 강도를 확인하였다. 응집 강도의 확인을 위해 pH 2-12까지의 영역에서 Zeta meter(ZETA-METER, INC., USA)를 사용하여 입자들의 표면전위를 측정하였다. 응집제의 종류, 응집제 주입량, pH 등의 변화에 따라 응집현상을 조사하여 최적 응집제를 선정하고 이 응집제를 이용하여 Bilge 폐수를 처리하는 실험을 수행하였다.

2.5 응집 성능 시험

선정된 응집제와 응집조건을 적용하여 Bilge 폐수내의 에멀전 처리를 시험하였다. 교반하여 응집이 일어나도록 한 후에 분별깔대기를 이용하여 고액분리 하였다.

고액 분리한 현탁액을 Fig 2의 그림과 같이 여과장치를 제작하여 여과하였다. 여액을 받는 용기는 아스피레이터(aspirator)와 연결되어 감압여과를 수행하며, 여과도중 감압을 위한 아스피레이터에 의한 압력의 요동을 방지하기 위하여 여과기와 아스피레이터 사이에 공기탱크를 설치하여 이 감압에 의한 여과를 수행하였다. 여과실험을 시작하기 전에 여과기와 공기탱크 사이의 밸브를 잠그고 아스피레이터를 가동시켜 원하는 압력으로 조절한 후 아스피레이터와 공기탱크 사이의 밸브를 잠그고 아스피레이터를 정지시킨다.

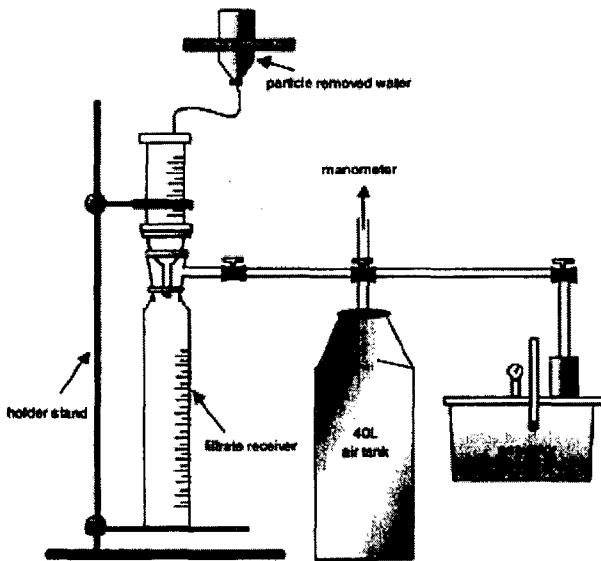


Fig. 2 Schematic diagram of a vacuum filtration apparatus²⁾

현탁액을 여과 셀에 넣고 동시에 여과기와 공기탱크 사이의 밸브를 열어 여과를 시작한다. 여과는 공기탱크의 감압으로 진행되므로 여과도중 압력의 요동은 없게 된다. 본 연구에서 사용된 여과매체는 GFC 여과지를 사용하였다. 여과 후 여액 속의 유분 농도 측정을 위해 GC-FID를 이용하는 KSMISO9377-2:2000 탄화수소 오일지수 측정법을 사용하였다.

3. 실험 결과

3.1 응집제 선정결과

응집제 선정을 위해 에멀전의 응집 실험을 실시하였다. 그 결과 일본제품의 경우에는 처리시간이 약 18분 정도가 소요되었으며 이때 응집 상태는 일부 기름이 응집되어 분리되었으나 여전히 수중에 에멀전이 포함되어 있었다. 미국 제품의 경우

에는 양호한 응집 결과를 얻기 위해서는 응집제의 주입 농도가 다른 제품에 3-5배 정도 많았으며 분리 시간 또한 약 10여 분 이상이 소요 되는 단점이 있었다. 국산 제품의 경우 적절하게 pH를 조정할 경우 응집이 효과적으로 일어났으며 응집과 부상에 필요한 시간이 4분정도로 만족할만한 결과를 보여주었다.



Fig. 3. Coagulation experiment to korean coagulator (at pH 8)



Fig. 4. Coagulation experiment to L company(Japan) coagulator (at pH 8)

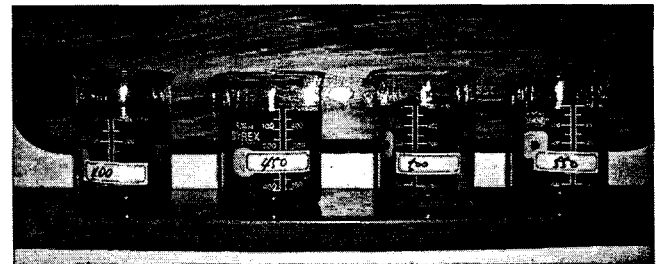


Fig. 5. Coagulation experiment to A company(USA) coagulator (at pH 8)

위 실험에서 선정된 국내 H사의 제품은 제품자체의 pH가 약 2.6정도의 강산을 띠고 있어서 Bilge Water와의 혼합 후에 응집시키기 위해 pH를 중화시키는 과정이 필요하였다. 가성소다를 이용하여 pH를 조정하면서 실험한 결과 pH 7이하에서는 아무런 변화도 보이지 않았지만 pH가 7에 가까워지면서 응집이 개시되고 pH가 약 9.5정도가 넘으면 응집된 floc이 다시 깨져서 수중으로 분산되었다. 본 실험에서 최적 pH 범위는 약 7.5에서 8.5 사이로 나타났다.

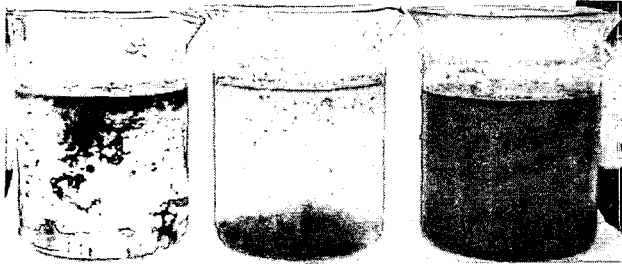


Fig. 6. Coagulation experiment of variation pH field(at pH 8, pH 6 and pH 10)

3.2 pH

pH는 응집이론에서 가장 중요한 부분을 차지하는 환경요인의 하나로 pH에 따라서 Zeta Potential이 변하게 되어 응집에 차이가 나타난다. 응집 효과를 최대로 얻을 수 있는 pH 영역을 찾기 위해 입자들의 Zeta Potential을 Zeta-Meter(Zeta-Meter Inc. USA)를 사용하여 pH에 따라 측정하였다. 그 결과 pH 7.5~8.5 영역에서 Zeta Potential이 0에 가깝게 나타났다. 따라서 이 영역에서 응집효과가 가장 클 것으로 생각된다. 특히 해수의 pH가 8 정도이므로 실제 현장에서 이 기술을 적용할 때 효과가 클 것으로 생각된다.

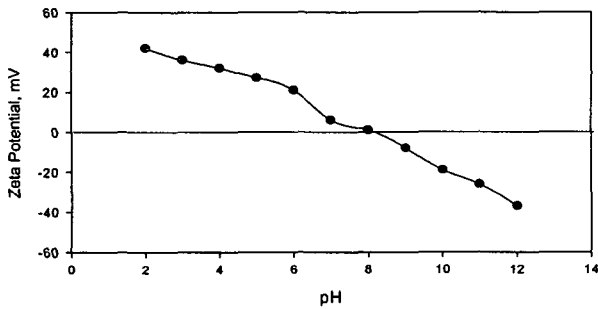


Fig. 9. Variation of Zeta Potential as pH

3.3 약품투여량

IMO 규정에 규정된 시험 유체(Test Fluid)의 O/W 에멀전 농도는 3000ppm이고 이를 Bilge Separator에서 처리하여 유출수 중의 유분함유농도가 15ppm 이하가 되도록 해야 한다. 실험실에서 3000ppm의 O/W 에멀전 시료 500ml에 선정된 응집제를 농도별로 투여하고 NaOH를 이용하여 pH를 약 8로 중화한 후 응집 특성을 관찰하였다. 각 농도별로 투여하여 실험한 결과 500ppm 정도의 농도로 응집제를 투여하였을 경우 가장 응집효율이 높은 것으로 나타났다.



Fig. 7. Coagulation experiment to quantity of coagulator(400ppm, 500ppm)

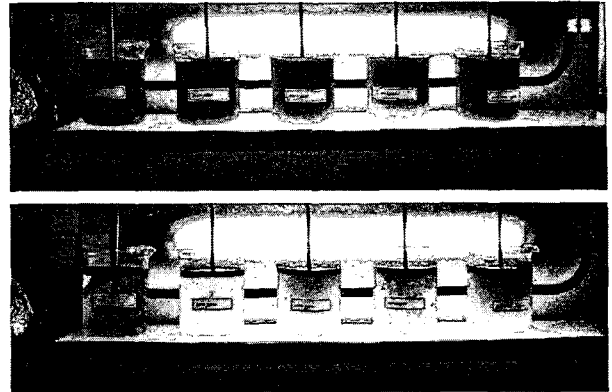


Fig. 8. Coagulation experiment to quantity of coagulator (the bottom - 3 min later from putting coagulator)

3.4 유분 농도

응집제 선정시험과 pH, 약품투여량 선정시험에서 얻어진 결과를 바탕으로 에멀전 함유 Bilge 폐수에 응집제를 투입하고 NaOH로 pH를 조정하여 혼합하여 응집시킨 후 고액 분리하여 여과한 여액을 KSMISO 9377-2 탄화수소 오일지수 측정법에 따라 시험한 결과가 Fig. 10에 나와 있다.

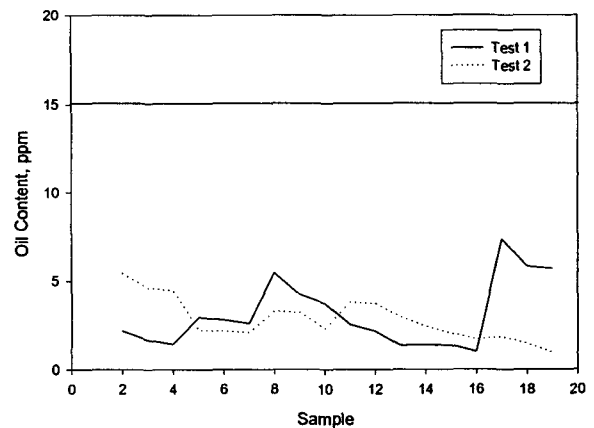


Fig. 10. Oil Contents after the coagulation experiment

그래프에 나타난 바와 같이 약 40여개의 샘플을 측정해 보았더니 모든 샘플이 IMO에서 정한 배출규정을 만족하는 것으로 나타났다. 비록 Jar Test를 통한 실험이었으나 실험을 통해 선정된 응집제와, 응집조건에 따라 시험하였을 경우 Bilge 폐수내의 오일 에멀전은 99%이상 제거되는 것으로 나타났다. 또한 Bilge 폐수와 응집제, NaOH를 혼합하여 응집 처리할 경우 응집이 일어나는 시간과 부상에 걸리는 시간이 짧아서 실제 장치에 적용할 경우 충분한 HRT를 얻을수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구의 화학적 처리방법에 의한 에멀전 함유 Bilge 폐수의 처리에 관한 실험결과 이 방법을 적용해 Bilge Separator를 개발할 경우 제작현장에서 몇 가지 추가적인 환경요인들만 적용하면 만족할 만한 결과를 얻을 수 있을 것이라 생각된다.

1) 응집제 선정

실험실에서의 기초 실험을 통해 본 연구에 가장 적합한 응집제로 국내 H사의 제품을 선정하였다. 이는 Bilge Separator를 생산 판매할 기업체가 응집제를 개발하는 것 보다는 경제적이고 쉽게 응집제를 확보할 수가 있을 것이다. 화학적 방법으로 처리한다는 것이 사용자 측에서 보면 번거롭고 어려운 일 일수 있으나 화학적 처리방법만큼 충분히 원하는 결과를 얻을 수 있는 방법이 없는 실정이다.

2) 응집 조건의 선정

응집제를 이용한 에멀전 함유 Bilge 폐수의 처리에서 가장 중요한 인자중의 하나인 pH는 실험결과로 볼때 8을 전후하여 가장 좋은 시험결과를 나타내었다. 형식승인과정이나 실제 선박에서 Bilge 폐수는 대부분이 바닷물로서 pH 약 8 전후를 띄고 있어서 더 좋은 처리 결과를 나타낼 것이다. 응집제의 투여량이 현재로서는 500ppm으로 조금 많으나 형식승인 시험에서는 유분농도 3000ppm이라는 극한 상황에서의 시험이고, 실제 선박에서는 이런 고농도의 에멀전이 존재하지 않으므로 실제로는 응집제의 투여량이 훨씬 작을 것이다.

- [7] 방준환, 박소진, 최왕규, 이근우(2004), 전기여과막 공정에 의한 오일에멀전의 분리에 대한 염 및 계면활성제의 영향, 공업화학 제15권 제8호
- [8] Osipenko, V. D., P. I. Pogorelyi(1977), Electrocoagulation neutrocoagulation of Chromium Containing effluent., Metallurgist (English translation of Metallurg, 21:44
- [9] Poter, M. C., Concentration Polarization with Membrane Ultrafiltration, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 11(3)
- [10] Chansiri, G., Lyouns, R. T., Pater, M. V., and Hem, S. L.(1999), Effect of surface charge on the stability of oil/water emulsions during steam sterilization, J. Pharm. Sci., 4, 454~455
- [11] Van de Ven, T. G. M. and S. G. Mason(1976), The Microrheology of Colloidal Dispersion-IV, Paris of Interacting Spheres in Sher Flow, J. Colloidal Interface Sci., 57(105)

참 고 문 헌

- [1] IMO Marine Environment Protection Committee 49th session, Agenda item 22 pp. 13-14
- [2] 임성삼, 송연민, 김도형(2004), 고분자 용액의 여과 특성, 화학공학 제42권 제3호
- [3] 박상원, 김성국, 홍대일(1998), 수용액상에서 부유 미립자의 표면전위와 응집특성에 관한 연구, 한국환경과학회지 제8권 제3호
- [4] 신성혜, 김동수(2002), O/W 에멀전의 응집 거동에 미치는 무기염류의 영향 및 DLVO 이론에 의한 비교분석, 대한환경공학회지 제24권 9호
- [5] 한무영, 송재민, 박상철(2004), 정수처리에서 전기응집과 화학응집의 처리효율 비교, 상하수도학회지 제18권 제5호
- [6] 신성혜, 김동수(2000), 수중 콜로이드성 고형물의 계면화학적 특성 및 영향 인자 조건에 따른 안정성의 변화, 대한환경공학회지 제22권 12호