

論 文

DSA 전극에 의한 선박오폐수의 전해처리(I)

-회분식 전해처리-

김인수* · 조권회** · 남청도**

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

-Batch Electrolytic Treatment-

I. S. Kim · K. H. Cho · C. D. Nam

<목 차>

Abstract

1. 서론

2. 실험장치 및 방법

3. 결과 및 고찰

4. 결론

참고문헌

Abstract

Each factor for the most effective electrolytic reaction in treating shipboard sewage was enhanced by means of batch electrolytic reactor using DSA electrode. The effective clearance was 6 mm and pH was 5-6. In such case, more than 20 % of sea water concentration was needed to attain 90 % of COD removal rate. The suspended solids was effectively removed by electro-floatation in proportion as charged current density. The nitrogen and phosphorus were effectively removed in the electrolytic device when mixed seawater.

1. 서론

현재 모든 선박에 장비한 유수분리기, 오폐수처리장치, 고품폐기물처리장치 및 대기오염방지장치

등은 국제 해양오염방지협약인 MARPOL 73/78¹⁾ 규정에 따라 시설되었으며 5년 간격으로 장착된 설비의 성능과 작동상황을 검사하고 있다. 선박에서 발생하는 오수는 육지에서 4 해리 이상 떨어진

* 정회원, 한국해양대학교 해양환경공학과 교수

** 정회원, 한국해양대학교 기관공학부 교수

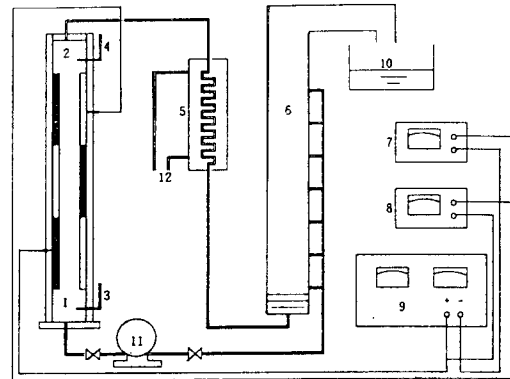
수역에서 부유성이 아닌 물질은 배출이 가능하나 항내에 정박중이던가 4해리 이내의 해역에서는 기름과 마찬가지로 MARPOL 국제협약과 자국의 해양오염방지법에 의해 규제되고 있다. 그러나 현재 선박에서 사용하고 있는 오폐수처리는 호기성 생물처리나 생물여과방식에 화학적처리를 병용한 것이 대부분으로 선박이 대양을 항행중에는 오수를 해양에 그대로 배출하고 항구에 입항하기 전에 오수처리장치를 가동하고 있다. 생물학적 오폐수처리장치를 선박에서 사용할 경우 화장실 수세수의 해수혼입에 의한 염분함유량이 높고 선박의 입출항에 따른 유기물부하의 변동이 심하며 온도의 변화와 선원의 전문지식부족등에 따른 공정의 적정 운전이 어려움이 뒤 따른다.²⁾ 이러한 제반문제점들을 감안할 때 선박이라는 특수한 상황에서 별다른 전문지식 없이 오폐수를 효과적으로 처리할 수 있는 폐수처리공정의 개발이 필요하다고 생각된다. 이러한 문제를 해결하는 일환으로 본 연구에서는 선박에서 발생하는 오폐수를 전기화학적 방법으로 처리하기 위하여 DSA전극의 일종인 Ti-IrO₂를 양극으로 하고 H-C 금속을 음극으로 사용한 무격막 전해장치를 고안하여 선박오폐수를 회분식으로 전해처리한 결과를 고찰하였다. 이 처리방법은 선박에서 생물학적 처리법이 안고 있는 여러 가지 문제점들을 해결할 수 있기 때문에 선박오폐수의 적정처리에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 전해실험

2-1 전해장치

본 연구에서 사용된 연속식 전해장치의 개략도를 Fig.2.1에 도시하였다. 실험에서 사용한 Ti-IrO₂ 전극은 1980년대 초 황산염의 전해제조용이나 화학발전소에서 해수의 직접전해에 의한 염소발생전극으로 많이 사용되는 DSA (Dimensionally Stable Anode)형 불용성전극^{3),4)}으로 산소과전압이 낮고 염소발생특성이 좋으며 종래의 알루미늄 전극을 사용한 전해처리장치와 비교할 때 90% 이상의 높은 전류효율과 반영구적인 수명을 가지고 있으며

전기화학적 촉매로서의 성상과 전극재질의 안정성이 높기 때문에 고가임에도 불구하고 전해공업전반에 널리 사용된다.^{5),6),7)}



1 : Cell inlet
2 : Cell outlet
3 : Inlet thermometer
4 : Outlet thermometer
5 : Temperature control
6 : Floating separator
7 : Ammeter
8 : Voltmeter
9 : DC Power supply
10 : Scumming trap
11 : Feed pump
12 : Cooling water inlet & outlet

Fig.2.1 Schematic diagram of a batch electrolytic reactor.

2.2 시료 및 분석

(1) 시료

실험에 사용한 오수시료는 선박 H 호의 오수저장탱크에서 채취하여 분쇄기를 통과시킨 실패수를 사용하였으며 시료의 성상을 Table 2.1에 제시하였다.

Table 2.1 Characteristics of marine raw sewage.

Item	Unit	Concentration	Average
BOD ₅	mg/ℓ	750 - 862	806
TCOD _{Cr}	mg/ℓ	996 - 1244	1120
SCOD _{Cr}	mg/ℓ	793 - 931	862
TSS	mg/ℓ	169 - 337	253
NH ₄ ⁻ -N	mg/ℓ	37 - 47	42
PO ₄ ⁻ -P	mg/ℓ	16 - 20	18
pH		7.1 - 7.6	7.4

(2) 분석

본 실험에서 사용한 각종 분석방법은 환경공정 시험법⁸⁾과 Standard Method⁹⁾를 참고하였으며 구체적인 실험방법과 기기의 명세를 Table 2.2에 제시하였다.

Table 2.2 Analytical instruments and methods.

Item	unit	Method and specification
COD ^{Cr}	mg/ℓ	K ₂ Cr ₂ O ₇ Reflux method
COD ^{Mn}	mg/ℓ	KMnO ₄ Reflux method
BOD ⁵	mg/ℓ	Winkler method
TSS	mg/ℓ	Filtering method
PO ₄ ³⁻ -P	mg/ℓ	Molybden blue spectrophotometry
NH ₄ ⁺ -N	mg/ℓ	UV spectrophotometry
Conductivity	mS/cm	Conductivity meter
Cl ⁻	mg/ℓ	Ion analyzer
Free Chlorine	mg/ℓ	DPD colorimetric method
pH		pH meter

3. 결과 및 고찰

3.1 전해조전압 및 전류의 변화

전극간극 6mm의 회분식 전해조에서 온도 25℃와 전기전도도 13mS/cm에서 선박오염수를 정전류 전해를 할 때 시간의 경과에 따른 전압의 변화를 측정하여 Fig.3.1에 나타내었다. Fig.3.1에 의하면 일정한 전류를 흘리는데 필요한 전극인가전압은 시간의 경과에 따라 점차 감소하여 약 20분이 경과하면서 안정되었다. 이 현상은 해수가 고농도로 혼합된 오수가 전해산화되는 과정에 전극 자체의 온도상승과 각종 전해생성물질의 영향에 의한 전해질의 전기전도도가 증가하기 때문으로 생각된다. 같은 전해조건에서 전압과 전류의 상관관계를 Fig.3.2에 나타내었다.

이것을 살펴보면 전기전도도가 클수록 전류밀도

를 증가시키는데 필요한 전압의 증가폭이 작아지는 것을 알 수 있다. 이것은 전극간극이 클수록 극간의 비저항이 증가하는 것과 마찬가지로 전기전도도와 극간거리의 증감에 따른 비저항에 의해 전류밀 전압이 Ohm의 법칙에 따라 변화하기 때문으로 사료된다. 따라서 전해전압을 변화시키거나 전극간극의 변화 또는 전기전도도의 변화를 주면 전해전류가 변화하며 가장 효율적인 전류밀도의 고찰을 위해서는 이 세가지 인자의 적절한 배합을 통하여 최적조건의 전해화정을 설정하는 것이 중요하다고 생각된다.

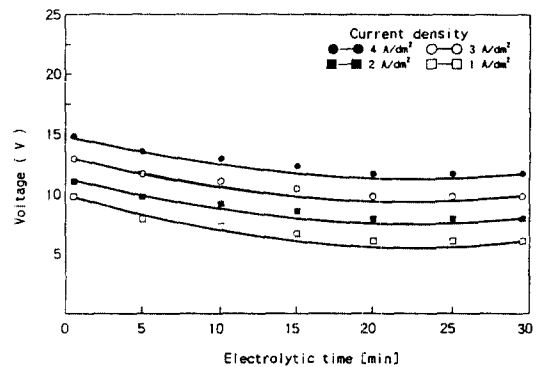


Fig.3.1 Voltage vs. electrolytic time at various current densities with 6mm of electrode clearance.

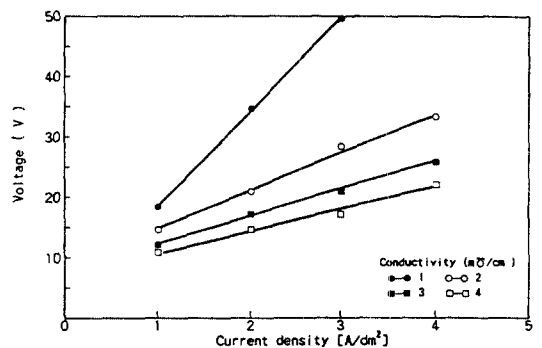


Fig.3.2 Voltage vs. current density at various conductivities of marine sewage with 6mm of cell clearance at 25℃.

3.2 시간경과에 따른 COD 제거효율

전극간극 6mm 의 회분식전해조에 전기전도도 12 mS/cm 인 일정량의 오수시료를 채우고 정전류전해실험으로 전해시간의 경과에 따라 각 전극간극별 총유기물농도(TCOD)와 용해성유기물농도(SCOD)의 변화를 측정하여 Fig. 3.3 과 Fig. 3.4에 나타내었다.

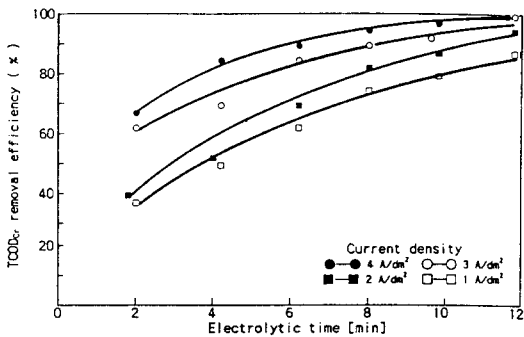


Fig.3.3 SCOD_{cr} removal efficiency vs. electrolytic time at various current density with 6mm electrode cell clearance.

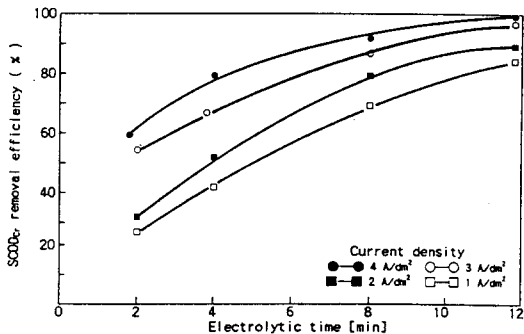


Fig.3.4 TCOD_{cr} removal efficiency vs. electrolytic time at various current density with 6mm electrode cell clearance.

회분식 전해실험의 초기에는 부유물질과 함께 거품이 다량 발생하였으며 시간이 경과함에 따라 차아염소산의 생성으로 산화가 진행되면서 거품의 발생은 현저히 감소하였고 거품의 색깔도 갈색에서 백색으로 변화였다. 이러한 거품의 발생현상은

전해가스의 기포상승시에 처리수중의 부유성 고형물질이 제거되면서 발생하는 것으로 생각된다. 또한 시료로 사용된 선박오수는 분쇄기로 파쇄한 다음 완전혼합된 상태에서 채취된 것이기 때문에 부유성 및 용해성고형분의 농도가 높고 TCOD와 SCOD의 차이가 많이 나며 시료의 점성이 비교적 높기 때문에 거품이 발생하는 것으로 생각된다. 이러한 거품의 제거에는 살수방법이나 소포제를 투여하는 방법이 많이 사용된다.

한편 Fig.3.3을 고찰해 보면 제거실험에서 전류밀도를 증가할수록 처리수의 COD 제거율은 증가하였다. 이것은 실험에서 인가된 전압과 전류의 범위 내에서는 전해에 의한 차아염소산의 발생이 전류밀도에 비례하여 증가하는 것으로 판단되며 이 전류밀도는 전극간극에 의한 전기적 저항의 감소와 인가전압의 상승 및 해수농도에 의한 전기전도도의 상승에 의해 증가하게 된다.

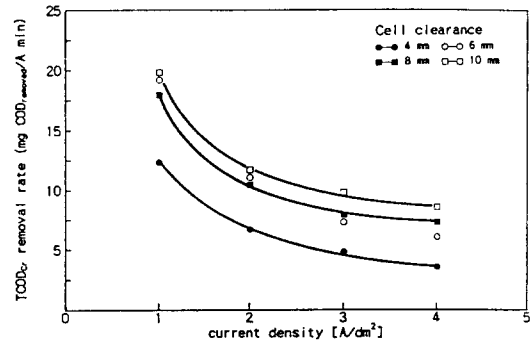


Fig.3.5 TCOD_{cr} removal rate VS. current density at various cell clearances after 8 minutes of electrolytic time.

전해의 초기에는 발생가스의 기포에 의한 COD성 고형분이 주로 제거되므로 TCOD 제거율은 급격히 증가하였고 전해반응시간이 경과함에 따라 그 제거율은 완만히 증가하여 전해시작 12분 후에는 92-98% 까지 TCOD가 제거되었다. 용해성 COD의 측정결과도 TCOD와 같이 COD 제거효율이 전극간극과 전류에 비례하였으며 초기 유기물 산화 이전에 고형분상 COD가 전해부상되어 TCOD와 차이가 많이 나지만 시간이 경과하면서

SS 성분이 제거되어 TCOD 와 비슷한 농도를 나타내었다. COD 제거의 최대전류효율을 고찰할 목적으로 각 간극별 실험에서 단위전기량에 의한 COD제거량을 측정하여 Fig.3.5에 나타내었다.

여기에서 전극간극이 4mm 일 때 COD 제거효율이 가장 좋지 않았고 간극 6mm 이상일 때는 대동소이하였으나 10mm 일 때의 효율이 가장 좋았다. 또한 유분폐수의 경우와 마찬가지로 낮은 전류밀도에서 처리효율이 높게 나타나고 있다. 그러나 간극이 넓어지면 Fig.3.3에서 처럼 처리수의 COD 농도가 높아지므로 처리면에서 경제적이긴 하나 한번의 처리로는 배출규정을 충족시킬 수 없다. 따라서 한번의 처리로서 배출되는 공정에서는 간극 6 mm 에 비교적 높은 전류밀도(3 A/dm² 이상)를 사용하고, 회분식처리공정이나 같은 장치를 직렬로 연결하여 2단 이상으로 처리할 때는 전극간극을 10mm 또는 그 이상으로 함이 경제적이라고 판단된다.李 등¹⁰⁾은 흑연전극으로 수산물가공폐수를 전해처리할 때 회분식처리공정에서는 전극간극이 좁을수록 COD 제거효율이 좋으며 연속식처리공정에서는 전극간극 3mm 일때 COD 제거효율이 가장 좋고 인과 질소의 제거에는 간극 15mm 를 최적간극으로 제시하였다. 또한 鄭 등¹¹⁾은 전해처리를 이용한 슬러지계량실험에서 최적전극간극을 8mm 로 제시하고 있다. 이것은 전해처리에 있어 최적 전극간극은 폐수의 종류와 전극의 종류 및 인가된 전압과 전류의 크기와 같은 전해조건에 따라 약간씩 다르기 때문이라고 생각된다. 따라서 본 실험의 결과를 종합해 볼 때 연속식단처리방식의 선박용 오수전해처리장치의 경우 최적전극간극은 6mm 이며 그때의 전류밀도는 3 A/dm² 이상으로 비교적 높게 유지하는 것이 바람직 할 것으로 판단된다.

3.3 부유성고형물질의 제거효율

전극간극을 6mm 와 10mm 일 때 전기전도도 13 mS/cm, 초기 부유성고형물농도 253 mg/l 인 시료를 정전류 전해실험한 결과를 각 전극간극별로 Fig.3.6 과 Fig.3.7 에 나타내었다.

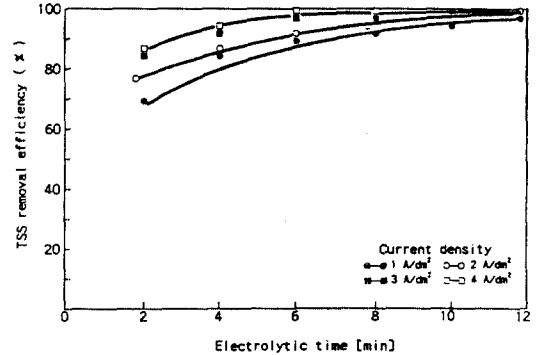


Fig.3.6 TSS removal efficiency vs. electrolytic time at various current densities with 6mm electrode cell clearance.

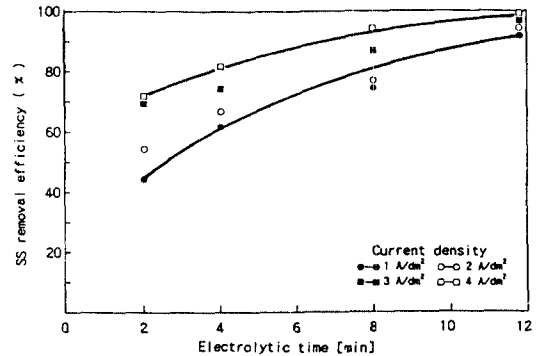


Fig.3.7 SS removal efficiency vs. electrolytic time at various current densities with 10mm electrode cell clearance.

여기에서 시료의 TSS 는 전해반응초기에 발생되는 기포의 전해부상으로 대부분 10 분 이내 90 % 이상 제거되는 것을 알 수 있다. 또한 COD 의 경우와 마찬가지로 SS 의 제거는 전류밀도가 클수록 그리고 전극간극이 좁을수록 90 % 이상 제거되는데 걸리는 시간이 단축되어 간극 6mm, 전류밀도 20 A/dm² 의 경우가 가장 효율이 좋았다. 이것은 전류밀도가 커질수록 전해가스의 발생이 많아지고 전극간극이 작을수록 비저항의 감소로 인한 전해전류량이 증가하기 때문으로 생각된다. 전해의 초기에는 주로 부유성 고형분의 분리에 의한 COD 감소가 일어나 TCOD 가 주로 제거되고 스킴이 되는 부상슬러지의 색은 갈색이며 발생가스의 분석 결과 차아염소산의 유기물산화에 의한 이산화탄소

의 발생은 거의 없으나 시간이 갈수록 부상슬러지의 색이 백색으로 변하고 발생기체속의 이산화탄소양이 증가하는 것으로 미루어 볼때 차아염소산에 의한 용해성 COD의 산화가 점차 증가하는 것으로 판단된다.

3.4 질소와 인의 제거효율

시료로 사용한 선박오수에는 NH_4^+-N 가 평균 42 mg/l , $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 가 17.8 mg/l 가 함유되어 있다. 질소와 인은 보통 생물학적 제거방법을 많이 이용하지만 Foyn [2] 등의 연구에 의하면 전해처리에 의해서도 효과적으로 제거할 수 있다고 보고한 바 있다. 따라서 이러한 사실을 확인하기 위해 전극간극을 6mm 로 하고 전기전도도가 $13\text{m}\Omega/\text{cm}$ 인 오수를 정전류전해를 할 때 각 전류밀도별로 NH_4^+-N 와 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 의 농도를 분석하여 그 처리율을 Fig.3.8 과 Fig.3.9에 나타내었다.

이것에 의하면 반응시간 5분에서 인산염과 암모니아성질소의 80% 정도가 제거되고 10분 정도에서 98% 이상 제거되었다. 앞에서 언급한 COD의 제거실험에서도 반응시간 10분에서 COD의 제거가 거의 완료되므로 시료의 pH가 상승하기 시작하는 시점과 동일하다. 차아염소산에 의한 암모니아성 질소의 탈질은 염소처리와 비교하면 유리염소농도 5ppm에 가까울수록 제거효율은 증가하며 염소농도는 전적으로 전류밀도에 의존하므로 COD 제거에서와 같이 암모니아성 질소의 제거도 전류밀도에 비례하여 증가하는 것으로 나타났으며 전류밀도 3 A/dm^2 , 반응시간 5분에서 90% 이상의 제거율을 보이고 있다.

인의 제거공정은 Foyn과 Poon^{[3],[4]} 등의 연구에서 해수속에 용존되어 있는 마그네슘이나 칼슘 등의 양이온에 의해 MPO_4 의 형태로 제거됨이 보고되었다. 그러나 이 인의 제거에는 금속의 양이온과 하이드록실기가 동시에 작용하므로 하이드록실기의 농도 즉 전류밀도의 크기에 따라 인의 제거효율이 달라지는 것으로 나타나고 있다. 전해질이 산성으로 되면 수소이온이 방출되기 어렵게 되고 pH가 알칼리 쪽이 되면 하이드록실기가 인산이온보

다 금속과의 결합이 용이해지므로 인의 제거효율이 떨어지게 된다. 그러므로 인의 제거공정에는 전해질의 pH를 중성으로 유지해주는 것이 효과적으로 판단된다. 또한 인과 질소의 제거실험 2분후에 70% 정도의 높은 처리율을 보이는 것으로 미루어 볼 때 인과 질소의 제거효율도 유기물의 제거와 마찬가지로 초기 부유성고형물질의 부상분리에 영향을 받는 것을 알 수 있다.

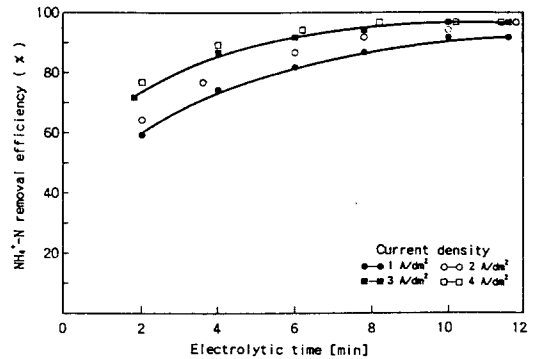


Fig.3.8 NH_4^+-N removal efficiency vs. electrolytic time at various current densities with 6mm of electrode cell clearance.

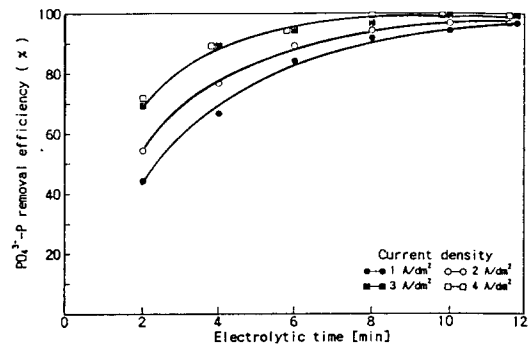


Fig.3.9 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ removal efficiency vs. electrolytic time at various current densities

3.5 해수농도가 전해효율에 미치는 영향

불용성전극을 사용하여 해수가 다량 혼입된 선박오수를 처리할 때 해수의 농도에 의한 처리효율의 영향을 고찰하기 위하여 해수의 농도를 변화시켜 가며 일정한 전해조건에서 회분식으로 처리한 결과를 Fig.3.10에 나타내었다. 전술한 바와 같이

선박에서는 화장실 위생수로 해수를 사용하므로 선박오수의 대부분은 해수가 90 % 이상이지만 선박이 강을 따라 항행하는 경우나 강을 낀 내륙의 항구에 정박중에는 전해처리조에 일정량의 소금을 주입해 주어야 한다. 예멀전 유분의 제거에는 염분 농도 500mg/ℓ 이상이 필요하며 이것은 전해에 필요한 만큼 전해질의 전기전도도를 상승시켜 준다. 그러나 오수의 전해처리에서는 염화나트륨의 전해에 의한 차아염소산을 직접 유기물의 산화에 이용하므로 유기물의 농도에 비례한 양의 염화나트륨이 필요하게 된다.

Fig.3.10 에서와 같이 해수가 혼합되지 않은 담수시료에 해수를 5 % 씩 첨가하여 실험한 결과 해수농도 20%에서 COD 의 제거율이 현저히 증가하는 것을 알 수 있었다. 본 실험에 사용한 시료는 선박의 실패수이므로 이것을 선박오수의 COD 평균치로 본다면 오수전해에 필요한 해수농도를 오수량의 20% 이상 (전기전도도로 약 9 mS/cm 또는 NaCl 4 gr/ℓ 이상) 으로 유지하는 것이 필요하다.

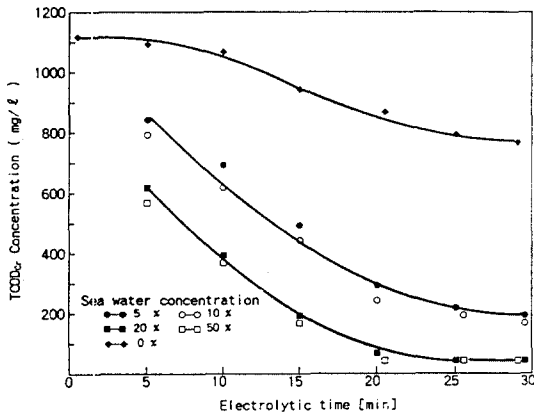


Fig.3.10 TCDDcr vs. electrolytic time at various seawater concentrations.

4. 결 론

선박에서 발생하는 오수를 처리하기 위하여 DSA형 불용성전극인 Ti/IrO₂ 양극과 H-C metal 음극을 사용한 무격막전해처리장치를 고안하고 이것을 이용하여 선박에서 실제로 발생하는 오수를 회분식으로 처리한 결과는 다음과 같다.

1. 최적전해조건을 구하는 회분식실험의 결과 전

극간극은 6mm 일때 처리효율이 가장높게 나타났다으며 pH를 약산성 이하로 유지하는 것이 효율적이다.

2. 90 % 이상의 COD제거효율을 나타내는데 필요한 해수의 혼합농도는 20 % 이상 이며 전류밀도를 가능한 낮게 유지해야 처리효율이 높아진다.
3. 부유성고형분은 전해부상분리에 의해 효율적으로 제거되었으며 그 제거율은 부가 된 전류밀도에 비례하였다.
4. 해수혼합 전해처리에 의해 질소와 인이 효율적으로 제거됨을 확인하였다.

참 고 문 헌

- 1) "1973/78 해양오염 방지협약," 해사법령편찬회, pp.51, (1985).
- 2) "Marine pollution and it's control", McGraw-Hill, pp.135, (1979).
- 3) 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).
- 4) Chiwaki Iwakura, Susumu Kuwabata and Hideo Tamura, "Improvement of characteristics of DSA-type manganese oxide electrodes by pretreatment of titanium substrate", Denki Kagaku, Vol.51, No.1, pp.195-198, (1983).
- 5) 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).
- 6) Victor B.Baez, John E. Graves and Derek Pletcher, "The reduction of oxygen on titanium oxide electrodes", J. Electroanal. Chem., Vol.340, pp.273-286, (1992).
- 7) Dunja Cukman, "Electrochemical behaviour of

- an electro-deposited iridium electrode in acid solution", J. Electroanal., Vol.279, pp.283-290, (1990).
- 8) "環境汚染公定試験法", 同和技術, pp.62, (1985).
- 9) APHA, AWWA, WPCF "Standard method for the examination of water and wastewater" 16th edition, (1989).
- 10) 이태영, "고염분함유폐수의 무격막전해처리", 동아대학교, 박사학위논문집, (1991).
- 11) 정흥기 "하수생슬러지의 전해개량에 의한 탈수효과", 동아대박사학위논문, (1992).
- 12) Foynd, E., "Removal of sewage nutrients by electrolytic treatment", Verh. Intern. Verein. Limnology, No.15, pp.569-579, (1964).
- 13) Poon, C.P.C., "Electrochemical process for sewage treatment" Proc. 28th Industrial Waste Conference, Purdue Univ., pp.281-292, (1973).
- 14) Poon, C.P.C. and Brueckner, T.G., "Physico-chemical Treatment of Wastewater seawater mixture by electrolysis", J. WPCF, Vol.47, No.1, pp.66-78, (1975).