

전기부상을 이용한 토양세정 유출수 처리에 관한 연구 : 전해질 및 pH의 영향

소정현* · 최상일 · 조장환

광운대학교 환경공학과

A Study on the Treatment of Soil Flushing Effluent Using Electrofloatation : Effects of Electrolyte and pH

Jung-hyun So* · Sang-il Choi · Chang-hwan Cho

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

ABSTRACT

The optimal operation conditions of electrofloatation for oil-water separation of soil flushing effluent including electrolyte and pH were investigated. The reactor ($200 \times 10 \times 15$ cm) for the experiment was constructed by using acrylic plate. Diesel concentration was 1,000 mg/L in the 1% mixed surfactant solution (POE₅: POE₁₄, 1:1). Titanium coated electrode was used as cathode and stainless steel electrode as anode. Reaction time was 62 minutes (reaction time : 60 min., flotation time : 2 min.) and voltage was 6 V. The separation efficiency of electrofloatation was improved to 40% by electrolyte addition. Furthermore, NaCl (1N) added as electrolyte was showed enhanced efficiency compared to NaOH (1N). While, the effect of both NaCl and NaOH was sequentially increased in the range of 0.2~1.0% (0.02~0.1 M). The equilibrium time was found as 20 min. in the range of 0.4~1.0% (0.04~0.1M) for both of them.

Key words : flushing effluent, oil-water separation, electrolysis, electrofloatation

요약문

전기분해에 의한 부상현상을 이용하여 유류로 오염된 토양 세정 후 발생되는 유출수 중 유분 등을 분리하기 위한 적정 운전조건을 찾고자 하였다. 전기분해 반응조($200 \times 10 \times 15$ cm)를 이용하여 혼합계면활성제(POE₅ : POE₁₄, 1:1) 1% 용액에 디젤을 1,000 mg/L 농도로 용해시켜 실험하였다. 양극에는 티타늄 코팅전극, 음극으로는 스테인레스 스틸전극을 이용하였다. 반응시간은 62분(반응 : 60분, 부상시간 : 2분)이었으며 전압은 6 V였다. 전해질 첨가에 의한 영향을 알아보기 위하여 실험한 결과, 전해질을 첨가하였을 경우 첨가하지 않았을 때보다 40% 정도의 효율이 증가하였다. 적정 전해질, 주입농도 및 반응시간을 알아보기 위하여 1N NaCl과 NaOH의 농도를 변화시켜 가면서 실험하였다. NaCl의 경우 더 좋은 효율을 나타내었다. 전해질의 농도는 0.2~1.0%의 농도범위에서 NaCl과 NaOH 모두 농도에 따라 순차적으로 효율이 증가하였다. 두 전해질 모두 0.4~1.0% 농도 범위에서 평형에 도달하는 시간은 20분으로 나타났다.

주제어 : 토양세정 유출수, 유수분리, 전기분해, 전기부상

1. 서 론

석유계탄화수소, 펄프, 제지 등의 산업시설에서 수중의 에멀젼(Emulsion) 또는 콜로이드성 입자(Colloidal particle)

를 제거하기 위하여 분리기술이 많이 이용되고 있다. 전기부상공정(Electrofloatation, 이하 E/F)은 많은 부지가 소요되는 침전공정에 비하여 다양한 물질을 분리시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 E/F공정은 다른 분리기술

*Corresponding author : junghyun94@yahoo.co.kr

원고접수일 : 2003. 9. 5 게재승인일 : 2003. 9. 22

질의 및 토의 : 2003. 12. 30 까지

에 비하여 장치가 소형이며 유지·보수비와 운영비가 적게 소요된다.

E/F공정에 의한 전기적 부상은 전류를 보낼 때 발생되는 전극표면의 변화를 이용하여 수중의 유분 등의 물질들을 부상 분리하는 기술이다. 전기분해 시 음극에서 발생한 전자는 미세한 기포를 발생시키고 폐수 등에 용해 및 분산되어있는 물질의 활성화를 가속시킴으로 산화/환원 반응 및 응집/결합 반응을 촉진시킨다. 이렇게 발생된 미세 기포에 유분 등의 물질들이 부착된 후 부상함으로써 정화된다.

유분에 의해 오염된 지하수 처리의 경우 첫 단계는 유분 입자의 전기적 평형을 비평형 상태로 유도하여 유분 입자의 응결을 유도하는데 있으며, 이를 위해서는 Emulsion breakers가 필수적이다. 그러나 전기부상공정에서는 별도 첨가제를 투입하지 않아도 물의 전기분해에 의해서 H^+ 이온이 생성되어 공급되어지며, 수중에 Cl^- 있는 경우 OCl^- 가 생성되어 습식산화의 과정도 발생된다. 또한 미세한 기포의 발생으로 인하여 응집된 입자가 표면으로 부상되는 속도를 증가시키게 된다. 유분 함유 지하수 중의 유분 성분이 미세하게 에멜전화 되어 있으면, 일반적으로 처리가 극히 곤란하다. 이 미세 유입자의 크기는 보통 $10^{-7} \sim 10^{-4}$ cm이며 마이너스로 대전되어 있다. 이 마이너스 전하는 전기분해에 의해서 발생된 양이온에 의해서 중화되어, 서로 부착 성장하여 유수 분리가 촉진된다.

E/F 공정은 다음과 같은 여러 가지 장점을 가지고 있다. 첫째, 전기분해 시 발생되는 기포는 평균 입경이 $20\text{ }\mu\text{m}$ 정도로 매우 미세하며, 균일한 크기를 가진다. 둘째, 전류 밀도를 조절해 줌으로써 미세기포의 발생량의 조절이 가능하다. 셋째, 수중의 상태(오염물질 종류 및 농도 등)에 따라 알맞는 전극을 사용함으로써 적절한 분리효율을 얻을 수 있다.

기존의 연구 결과들은 양극으로 용해성 전극(Fe, Al 등)을 사용하고, 음극으로 백금을 사용하는 경우가 대부분 이었다¹⁾.

따라서, 본 연구에서는 이전 연구 결과를 토대로 보다 효율적으로 세정 유출수 중의 oil-water(油水, O-W) 에멜전을 정화 처리하기 위하여 양극으로 Titanium으로 코팅되어있는 그물형의 전극을 사용하고, 음극으로는 스테인레스 스틸전극을 사용하여 전해질 및 pH에 의한 영향을 알아보고자 하였다.

2. E/F공정에 영향을 미치는 인자

E/F 공정의 효율은 부상하는 기포의 크기에 가장 큰 영

향을 받는다²⁾. Fukui와 Yuu(1993)는 E/F 공정에서 발생되는 기포를 포집하여 입자 크기를 측정하는 실험을 실시하여 E/F 공정의 효율은 제거할 입자와 미세기포 모두의 전하 크기에 의존한다는 것을 밝혀냈다³⁾. 그러나 미세 기포의 전하를 측정하는 것은 매우 어려운 일이며 소수의 연구자만이 미세기포의 제타전위를 측정하였다.

Collins과 Jameson(1977)는 미세기포의 제타전위를 측정하여 E/F 공정은 발생되는 미세기포와 제거할 입자의 제타전위가 반대 부호를 나타낼 때 최대 효율을 나타낸다고 하였다⁴⁾.

E/F 공정은 전극 표면에서 발생되는 수소와 산소 기포 크기에 많은 영향을 받으며, 기포 크기에 영향을 주는 인자는 전류밀도, 온도, 전극 표면의 굴곡 등이 있지만 가장 큰 영향을 주는 인자는 전극 재질과 수중의 pH이다⁵⁾.

3. 실험재료 및 방법

3.1 실험장치

본 실험에 사용된 전기분해 반응장치의 개략도는 Fig. 1과 같으며, 5 mm 두께의 아크릴판을 이용하여 길이 200 cm, 폭 10 cm, 깊이 15cm 전기분해 반응조를 제작하여 사용하였다.

양극으로 Techwin 사(대한민국)의 티타늄이 코팅된 그물형 전극을 음극으로는 스테인레스 전극을 적용하였으며, DC power supply를 이용하여 전류 및 전압을 일정한 값으로 유지시켰다. pH의 변화를 측정하기 위하여 반응기내에 pH meter를 설치하였다. 전극은 10 cm(L) × 3 cm(H) × 0.1 cm(T)의 크기로 제작하였다. 전극판의 유효 접촉면적은 30 cm²가 되도록 하였으며, 전극간격은 4 cm로 하였다.

POE_5 와 POE_{14} 혼합계면활성제(1%, 1:1) 용액에 디젤을 첨가한 후 충분히 용해시켜 TPH 기준으로 농도가

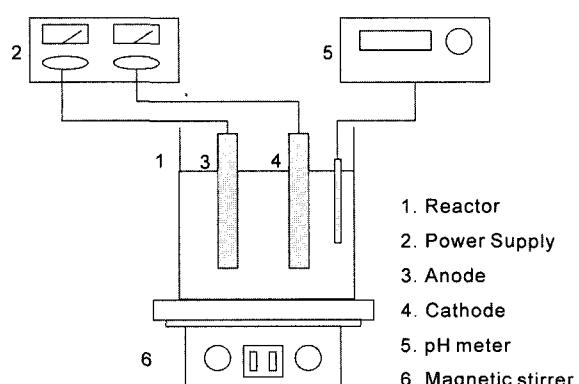


Fig. 1. Schematic diagram for electroflootation.

1,000 mg/L 정도 되도록 하였으며, 반응용액은 500 mL를 사용하였다.

3.2 분석방법

부상분리 시 상층부에 형성되는 유분을 제거한 후 반응용액 5 mL를 vial에 채취하였다. 미셀(micelle)을 깨기 위하여 채취된 시료에 NaCl 3 g과 추출용매인 Methylene Chloride 5mL를 첨가하여 교반하고 1시간 동안 초음파 추출장치를 이용하여 추출한 후 10분간 정치시켜 분리된 상등액을 가스크로마토그래피(GC, Hewlett Packard 5890 Series II, USA)를 이용하여 분석하였다. GC분석을 위한 검출기(detector)는 FID(flame ionization detector)를 사용하였으며 길이 25 m⁹ HP-1 capillary 컬럼(Hewlett Packard)을 사용하였다. 시료 주입량은 1 μL(split ratio 70), 주입부의 온도 조건은 280°C이며 초기 오븐온도는 80°C, 10°C/min으로 290°C까지 승온시켜 10분간 유지하였으며 검출기의 온도는 290°C로 하였다. 컬럼내 이동가스는 질소(순도 99.999%)를 사용하였으며 컬럼내 유량은 4.0 mL/min이었다.

3.3 실험방법

본 실험에 사용된 디젤은 LG정유 제품이며 계면활성제는 한농화성에서 제조한 Polyoxyethylene 계열의 Koemul-OA-5와 Koemul-OA-14를 1:1, 1%로 혼합 제조하여 유화제로 사용하였으며 균질한 O-W 애밀전을 제조하였다. 이때 시료의 탁도는 372 NTU로 균일하였다.

전해질 첨가에 의한 영향을 알아보기 위하여 1N NaCl 용액과 1N NaOH 용액을 제조하여 중량비로 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1%(0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 M)로 변화시켜 가면서 첨가한 후 batch식 E/F 반응기를 이용하여 총 반응시간을 62분(전압 및 전류를 걸어주는 시간 60분, 전압 및 전류 증기 후 기포의 부상시간 2분)으로 하여 실험을 실시하였다. E/F 반응 시 전압은 6 V로 하였고, 시료는 10분 간격으로 채취하여 TPH 농도를 분석하였으며, 실험 시 온도는 25±1°C로 유지하였다.

pH 변화에 따른 영향을 알아보기 위하여 pH를 2, 4, 6, 8, 10으로 변화시켜 가면서 같은 조건에서 E/F 실험을 실시하였다.

4. 결과 및 고찰

기존 실험의 결과를⁶⁾ 바탕으로 양극으로 구리를 사용하였을 경우와 티타늄 코팅 전극을 사용하였을 경우 E/F

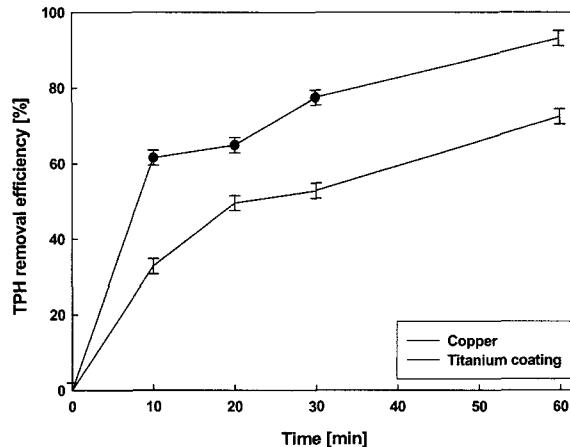


Fig. 2. Copper vs. Titanium coating electrode (pH = 5.6, initial TPH conc. = 1,000 mg/L, volume of surfactant solution = 500 mL, distance of electrodes = 4 cm, voltage = 6 V).

공정의 효율을 비교한 결과 구리를 전극으로 사용하였을 경우의 효율이 더 우수하게 나타났다(Fig. 2). 이는 양극으로 사용된 금속의 전기전도도 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 그러나, 구리전극의 경우 장기간 사용 시 금속의 용출로 인한 스럼이 대량으로 발생하는 문제점이 발생하게 된다. 반면 티타늄 코팅 전극을 사용하였을 경우에는 장기간 사용 시에도 스럼이 거의 발생되지 않았다⁷⁾. 따라서, 전극의 성능과 안정성 등을 고려하여 코팅전극을 사용하여 실험을 실시하였다.

전해질 첨가에 의한 영향을 알아보기 위하여 실험한 결과 Fig. 3에서 보는바와 같이 전해질을 첨가하였을 경우 첨가하지 않았을 때보다 40% 정도의 효율 증기를 나타내었다. 이는 NaCl 등과 같은 전해질이 첨가되면 미세기포

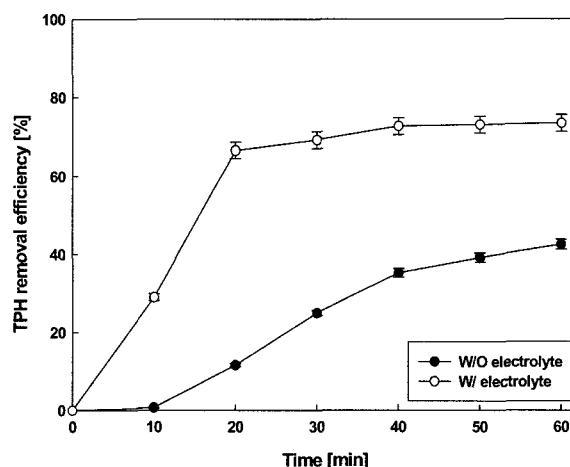


Fig. 3. Effects of electrolyte addition (pH = 5.6, initial TPH conc. = 1,000 mg/L, volume of surfactant solution = 500 mL, distance of electrodes = 4 cm, voltage = 6 V).

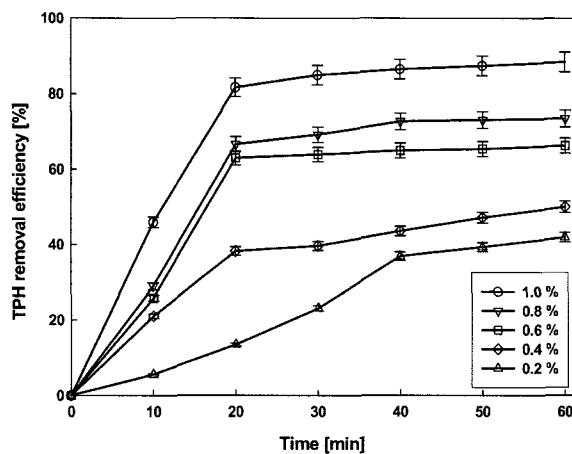


Fig. 4. Effects of NaCl addition (pH = 5.6, initial TPH conc. = 1,000 mg/L, volume of surfactant solution = 500 mL, distance of electrodes = 4 cm, voltage = 6 V).

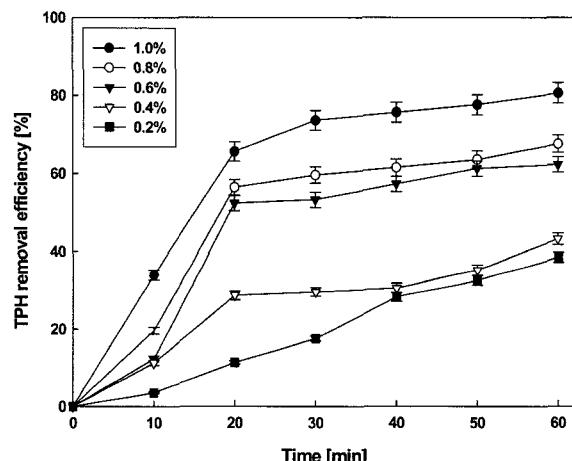


Fig. 5. Effects of NaOH addition (pH = 5.6, initial TPH conc. = 1,000 mg/L, volume of surfactant solution = 500 mL, distance of electrodes = 4 cm, voltage = 6 V).

특히 수소기포의 크기를 감소시키게 되며 이러한 영향으로 인하여 E/F 공정의 효율이 증가하는 것으로 판단된다⁸⁾.

전해질의 적정 주입 농도 및 적정 전해질을 알아보기 위하여 1N NaCl과 NaOH의 농도를 변화시켜 가면서 실험한 결과 Fig. 4와 Fig. 5에서 보이는 것과 같이 NaCl을 주입하였을 경우 비교적 좋은 효율을 나타내었다. 이는 NaOH의 경우에는 용액의 pH를 상승시켜 용액내에 전류를 흐르게 하는 이온의 양이 줄어들어 전류가 약하게 되며 이로 인하여 전기분해 반응이 상대적으로 약하여 기포 발생량이 줄어들기 때문에 E/F 공정의 효율이 저하시키는 것으로 판단된다.

전해질의 농도는 0.2~1.0%의 농도범위에서 NaCl와

NaOH 모두 농도에 따라 순차적으로 효율이 증가하였다. 두 전해질 모두 0.4~1.0% 농도 범위에서 평형에 도달하는 시간은 20분으로 나타났다.

5. 결론

전기부상기법을 유류로 오염된 토양세정 유출수 처리에 적용하는데 있어서 전해질 및 pH의 영향을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 구리를 양극으로 사용하였을 경우 효율이 더 우수하게 나타났으나, 구리전극의 경우 장기간 사용시 금속의 용출로 인한 스럼이 대량으로 발생하는 문제점이 발생하여 전극의 성능과 안정성 등을 고려하여 코팅 전극을 사용하였다.

2. 전해질을 첨가하였을 경우 첨가하지 않았을 때보다 40% 정도의 효율 증가를 나타내었다.

3. NaCl을 주입하였을 경우 NaOH를 주입하였을 때 보다 비교적 좋은 효율을 나타내었다.

4. 전해질의 농도는 0.2~1.0%의 농도범위에서 NaCl과 NaOH 모두 농도에 따라 순차적으로 효율이 증가하였다. 두 전해질 모두 0.4~1.0% 농도 범위에서 평형에 도달하는 시간은 20분으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 광운대학교 교내학술연구비의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- Pletcher, D., *Industrial Electrochemical*, New York Chapman and Hall (1982).
- Mallikarjunan, R. and Venkatachalam, V., "Electroflotation a review", *Proceeding of the International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing, 165th meeting of Electrochemistry Society, Cincinnati, OH, USA*, 233-256 (1984).
- Fukui, Y. and Yuu, S., "Collection of submicron particles in electro-flotation", *Chemical Engineering Science*, 35(7), pp. 1097-1105 (1993).
- Collins, L. and Jameson, J., "Double-layer effects in the flotation of fine particles", *Chemical Engineering Science*, 32(3), pp. 239-246 (1977).
- Ashraf, Y. H., "Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique", *Separations Technology*, 6, pp. 9-17 (1996).

6. 소정현, 최상일, “전기부상법을 이용한 토양세정 유출수 처리에 관한 연구”, 한국지하수토양환경학회지, 7(3), pp. 79-84 (2002).
7. Dodd, C. and Hodgson, D. R., Electrocatalysis, bubbles and noise, ICI Chemicals and Polymers Ltd, PO Box 7, Winsford, Cheshire CW8 4DJ (1994).
8. 김달중, 이광형, 신민석, 한무영, “전기부상에 의한 O/W Emulsion의 처리”, 한국물환경학회 · 대한상하수도학회 공동 춘계학술발표회, pp. 427-430 (2001).