

초음파를 이용한 선저폐수 처리효율 평가

박수호[†] · 황현서* · 이우범

전남대학교 건설 · 환경공학부

*해양환경관리공단

Evaluation of Efficiency for Bilge Water Treatment using Ultrasound

Soo-Ho Park[†] · Hyeon-Seo Hwang* · Woo-Bum Lee

Department of Civil and Environmental Engineering, Chonnam National University

**Korean Marine Environment Management Corporation*

ABSTRACT

The purpose of this research is to investigate the possibility of using ultrasonic waves as a method for disposing bilge water by observing the effect and the process of the change when bilge water is affected by ultrasonic waves, especially focusing on the efficiency of getting rid of pollutant in bilge water.

It has been hard to treat bilge water by the way of a biological method because the water is made when oil is mixed into seawater, so it has some properties of oil and emulsion. Therefore physical and chemical treatment has been generally used before, but the efficiency of treatment was not acceptable because of the characteristic property of bilge water.

We observed that the frequency band and sound strength affected to the treatment efficiency and finally we could determine the optimum conditions of disposing bilge water. The optimum conditions of disposing bilge water discovered in this research are written below. In the conditions of 20 kHz frequency, 250 W of sound strength, 3 hours of investigation time, we could find out the treatment efficiency of SS 73.3%, COD_{Mn} 81.5%, T-N 51.0%, T-P 58.1%, solvent oil extraction 57.9%.

Keywords : Ultrasound, Bilge water, KOEM, Marine, Characteristics

[†]Corresponding author E-mail: soohop@gmail.com

1. 서론

해양에서 발생하는 폐수 및 폐기물의 종류는 선저폐수(빌지), 액상슬러지, 폐유헌유, 유창창소에서 발생하는 폐산 및 폐알칼리수 그리고 선박의 균형을 유지하기 위하여 넣은 발라스트 유, 탱크세정수 등이 있다¹⁾.

이들 선박에서 발생하는 오염물질 등이 해양에 유입되면 해양생물의 산란저해, 교란, 서식지감소, 폐사 등을 일으켜 해양에 막대한 피해를 주고 있다. 또한 해양의 특수성으로 인해 국지적인 오염에서 벗어나 주변국가로 전파되기 쉬운 사항이다²⁾.

이에 국제해사기구(International Maritime Organization : 이하 IMO라 칭한다.)는 1973년 선박으로부터 오염방지를 위한 국제협약에 관한 1978년 의정서로 수정된 1973년 선박으로부터 오염방지를 위한 국제협약(International Convention for the Prevention of Pollution From Ships, 1973, as modified by the Protocol of 1978 relating thereto, 이하 MARPOL73/78이라 칭한다.)을 채택하였고, 이 MARPOL73/78의 발효에 대비하여 우리나라는 1977년 12월 31일 법률 제3079호로 해양오염방지법을 제정하였다³⁾.

MARPOL73/78이 1983년 10월에 국제적으로 발효함에 따라 우리나라도 1984년 7월 MARPOL73/78에 가입하여 국내법에 수용 적용하였다⁴⁾.

MARPOL73/78에 따른 해양환경 보전을 위해 해양환경관리공단은 1998년 정부로부터 전국 13개 주요 항만에 위치한 선박폐수 처리시설을 위탁받아 운영하고 있으며, 이 시설은 선

박폐수를 처리함에 있어 해양환경관리법에서 정한 유성 성분을 100만 분에 15이하로 법정 기준을 충족하기 위하여 설치되었으나, 선저폐수에는 유성성분 외 여러 가지 오염물질이 혼합되어 있고, 선저폐수에서 발생하는 유회가스(황화수소, 암모니아, CO, 메탄, 톨루엔, 크실렌 등)는 인체에 우려할 만한 유독성분이 포함되어 있어, 심하면 사망에 이르게 할 수 있다. 또한 10여 년전에 설계되어 사용 중인 시설이라 처리시설이 노후화 되었고, 법정기준을 충족하기에 급급하였다⁵⁾.

또한 시설은 해양시설로 계획되어 위치를 선정하였기 때문에 건립당시 시설부지 주변에는 민가와 상가가 없는 지역에 설치하였으나 시간이 지남에 따라 주변에 민가 및 편의시설 등이 들어서면서 「해양환경관리법」에서 정한 유성 성분 100만분에 15이하로 배출하여서는 해양 시설 주변에 설치된 편의시설 등에서 민원이 발생할 우려가 많다.

이에 따라 해양환경관리공단에서는 2007년부터 선박폐수 수용시설의 민원을 근본적으로 해결하고 또한 해양환경 보전에 기여하고자 선저폐수 처리 후 방류되는 배출수를 법규상의 규정 이외에 각종 환경 유해물질을 최대한 줄일 수 있는 신 폐수처리 공정개발을 계획하게 되었고, 2009년에 오존을 이용한 처리공정이 개발되어 현재 사용 중에 있다. 오존은 유기물 산화력과 색도 및 맛, 냄새제거 등의 우수성으로 인해 그 사용이 널리 확산되고 있다. 그러나 다른 산화제에 비해 월등한 장점을 가지는 오존도 일부유기물과 선택적으로 반응하고 유기물과의 반응속도가 느리다는 단점이 있어 이를 개선하기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔으며, 오존, 과산화수소, UV 등을 혼합사용하는

고급산화법(AOP)에 대한 연구 및 여러 가지 처리방법이 개발되어 사용되고 있으나, 해양에서 발생하는 폐수는 그 특수성으로 인해 이런 여러 가지 기술개발과 적용이 쉽지 않은 실정이다.

본 연구의 목적은 갈수록 강화되는 법규와 주변 민원발생을 억제하고 해양 환경을 더욱 깨끗하게 유지하기 위해 초음파를 이용한 선저폐수의 처리효율을 평가하는 것이다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

선저폐수 처리효율 평가를 위해 해양환경관리공단 K사업소에서 처리하고 있는 선저폐수를 수집하여 사용하였으며, 선저폐수의 특성상 성분이 일정하지 않기 때문에 1주일 동안 매일 수집한 폐수를 혼합하여 사용하였다.

2.2. 실험장치

초음파 실험을 위해 본 연구에서는 초음파 발생장치와 냉각장치로 구성된 실험장치를 구

성하여 사용하였으며, Fig. 1에서 보여주고 있다. 초음파 발생장치는 주파수 20 kHz, 최대출력 600 W이며, 진동자는 알루미늄 재질로 상부 Ø48, 하부 Ø24이고, 공구혼은 티타늄 재질로 상부 Ø20, 하부 Ø10로 구성하였다. 외부에 출력조절장치를 부착하여, 실험 시 음향강도를 조절 가능하도록 하였다. 초음파 조사에 따라 수온상승이 발생하므로 항온순환수를 설치하여 온도를 일정하게 하였다.

2.3. 실험방법

음향주파수 20 kHz인 저주파 장치를 사용하여 기초실험 및 처리효율 실험을 수행하였다.

초음파 장치를 이용하여 기초실험에서는 과산화수소발생량, 온도변화 및 pH변화를 조사하였다. 기초실험 결과를 통해 처리효율 실험에서는 출력을 150 W, 200 W, 250 W로 변화하여 SS, COD_{Mn}, T-N, T-P, 용매추출유분을 조사하였다. 시료의 pH는 실험전 측정하여 일정하게 유지하였으며, 온도는 20℃로 하여 실험하였다.

2.4. 분석방법

수소이온농도(pH), 부유물질(SS), 화학적산소요구량(COD_{Mn}), 총질소(T-N), 총인(T-P), 용매추출유분은 Standard methods(APHA, 1995) 및 해양환경공정시험법(국토해양부,

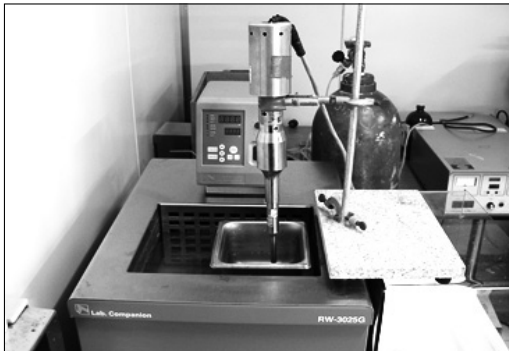


Fig 1. Schematic diagram of ultrasound experiment.

Table 1. Components of raw bilge water

Parameters	Range	Average
pH	7.6~8.3	8.0
SS	193~228	216
COD _{Mn}	142.3~185.9	154.1
T-N	7.75~10.15	9.06
T-P	6.81~9.63	8.59
n-H	57.5~75.9	68.0
TPHs	40.1~55.3	48.5

2010)에 준하여 측정하였다⁵⁾.

2.5. 선저폐수 성상

실험에 사용된 선저폐수는 해양환경관리공단에서 운영하고 있는 선저폐수 처리시설에서 채취하였으며, 선저폐수의 성상을 분석한 결과는 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기초실험

3.1.1. 과산화수소 발생량

초음파 조사시 발생하는 과산화수소 발생량을 파악하기 위하여 150 W, 200 W, 250 W를 증류수에 조사하였으며, pH 7.0에서 180 min 동안 발생량을 측정하였다.

과산화수소 발생량은 조사시간 180분 후 출력에 따라 각각 23.1 mg/L, 24.8 mg/L, 26.5 mg/L로 나타났으며, 180분 이후에는 발생량이 점차 안정화 되는 경향을 보였다(Fig. 2).

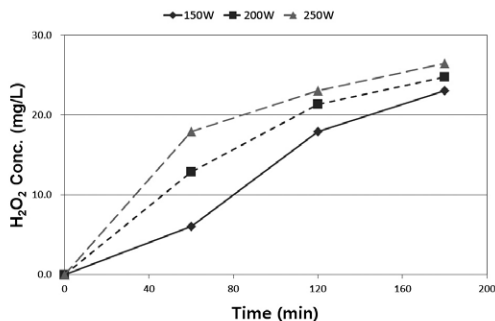


Fig. 2. Variation in hydrogen peroxide by ultrasonic irradiation.

3.1.2. 온도변화

150 W에서 온도 상승률은 0~60 min에서 0.288 °C/min으로 나타났고, 60~180 min에서는 0.071 °C/min이었다. 200 W에서 온도 상승률은 0~60 min에서 0.367 °C/min으로 나타났고, 60~180 min에서는 0.075 °C/min이었다. 250 W에서 온도 상승률은 0~60 min에서 0.470 °C/min으로 나타났고, 60~180 min에서는 0.063 °C/min이었다(Fig. 3). 초기에는 온도 상승률이 높았으나 60 min을 지나면서 온도 상승률이 둔화되는 경향을 보였으며, 이는 초음파 출력의 압력에 의한 공동화 현상에 의한 결과라고 사료된다^{6,7)}.

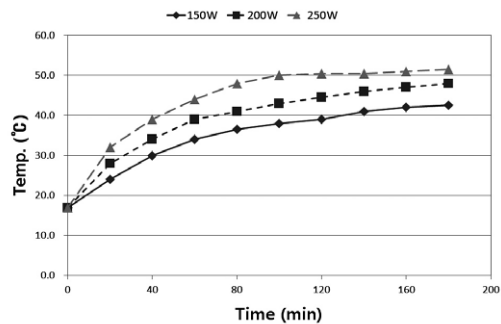


Fig. 3. Variation in temperature according to time by ultrasonic irradiation.

3.1.3. pH변화

초기 pH는 5.8로 나타났으며, 180 min후에 pH는 6.9로 측정되었다. 초음파 출력에 따라 큰 차이는 없는 것으로 나타났으며, 180 min 조사후 약 1.1의 상승효과가 있는 것으로 나타났다(Fig. 4).

3.2. 초음파 처리효율 실험

3.2.1. SS

SS 처리효율은 150 W, 200 W, 250 W에서 조사시간에 따라 각각 20.4~46.7%, 30.8~65.8%, 33.5~73.3%로 나타났다(Fig. 5).

SS 물질의 분해는 공동화에 의해서 생성되는 순간적인 압력, 온도에 의한 열분해 반응과 열분해 반응에 의해 발생하는 OH 라디칼에 의한 산화반응에 의해 일부는 분해되고, 일부는 침전된 것으로 사료된다⁷⁾.

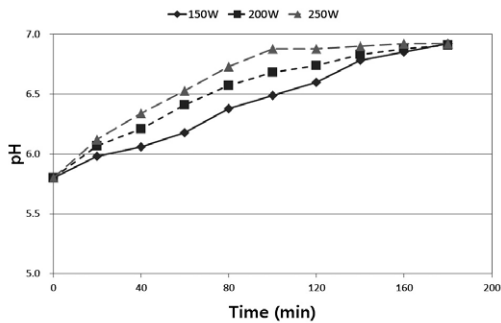


Fig. 4. Variation in pH according to time by ultrasonic irradiation.

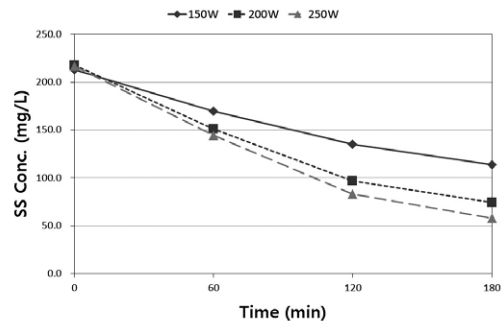


Fig. 5. Variation in SS concentration according to time.

3.2.2. COD_{Mn}

COD_{Mn} 처리효율은 150 W, 200 W, 250 W에서 조사시간에 따라 각각 43.5~54.2%,

51.3~73.1%, 56.3~81.5%로 나타났으며, 처리효율의 경향은 SS와 유사하게 나타났다(Fig. 6).

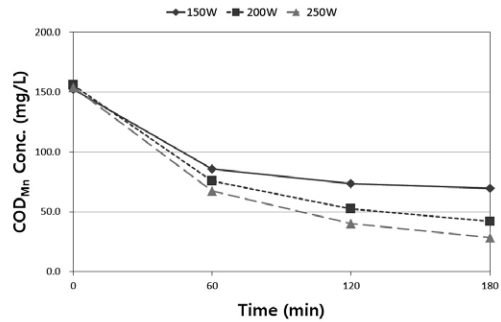


Fig. 6. Variation in COD_{Mn} concentration according to time.

3.2.3. T-N

총질소(T-N)의 처리효율은 150 W에서 15.8~21.6%, 200 W에서 25.1~43.0%, 250 W에서 33.6~51.0%로 다소 낮게 나타났다(Fig. 7).

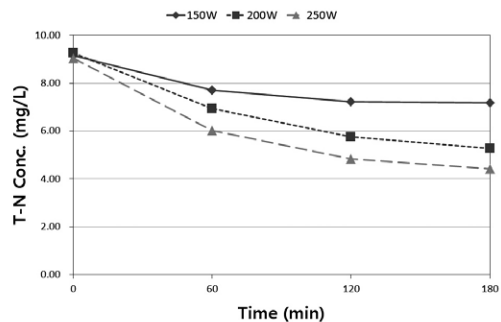


Fig. 7. Variation in T-N concentration according to time.

김 등(1997)에 의하면, 질소화합물을 O₃로 처리할 경우 전체 질소농도의 변화는 적고

$\text{NH}_3\text{-N}$ 가 $\text{NO}_3\text{-N}$ 로 변화된다고 하였다⁸⁾.

따라서, 초음파 조사 시 생성되는 기포가 폭발하면서 많은 에너지에 의해 매질을 고체, 액체, 기체로 분리시켜 일부는 침전시켜 제거하고, 일부는 기체로 기화되는 과정에서 암모니아성 질소가 대기 중으로 휘발하면서 제거된 것으로 사료되며, 제거 효율은 다소 낮게 나타난 것으로 생각된다.

3.2.4. T-P

총인 (T-P)의 처리효율은 150 W에서 9.6~12.3%, 200 W에서 34.3~53.6%, 250 W에서 46.2~58.1%로 나타나 총질소와 비슷한 경향을 보였다(Fig. 8).

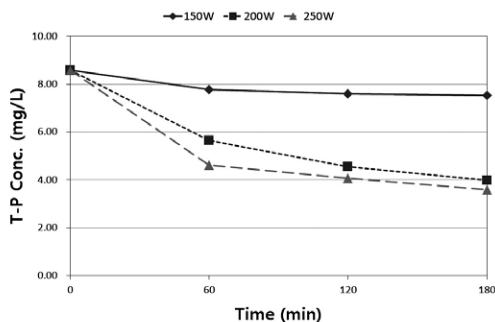


Fig. 8. Variation in T-P concentration according to time.

3.2.5. 용매추출유분

용매유분추출 처리효율은 150 W에서 21.1~36.3%, 200 W에서 35.3~52.3%, 250 W에서 39.8~57.9%로 나타났다(Fig. 9).

초음파 조사 시 생성되는 기포가 폭발하면서 많은 에너지가 기화되는 과정에서 난분해성 유기화합물이 OH기의 제거반응과 수소첨가반응 단계를 거쳐 최종생성물인 CO_2 와 H_2O 로 분해

되어 휘발된 것으로 사료 된다⁹⁾.

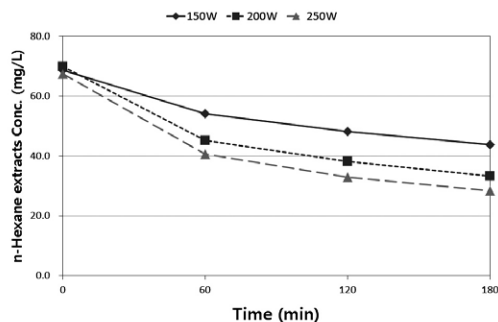


Fig. 9. Variation in n-hexane extracts concentration according to time.

4. 결론

본 연구는 해양에서 선박의 운행 중 발생하는 선저폐수를 보다 효율적인 방법으로 처리하기 위하여 수행되었다. 선저폐수를 이용하여 초음파에 의한 처리 효율을 파악하고, 본 연구 결과를 통해 향후 강화될 수 있는 법적기준을 충족할 수 있었고, 선저폐수 처리 공정에 적용할시 충분한 가능성이 있는 것으로 사료되었다. 본 연구결과를 요약하면 아래와 같다.

- 1) 선저폐수의 특성을 분석한 결과 pH는 7.6~8.3으로 측정되어 해수와 비슷한 것으로 나타났으며, SS, COD_{Mn} , T-N, T-P, 용매추출유분의 평균은 각각 216.0 mg/L, 154.1 mg/L, 9.06 mg/L, 8.59 mg/L, 68.0 mg/L로 나타났다.
- 2) 초음파 기초실험결과, 초음파 조사시 음향강도 및 시간별로 과산화수소 생성량이 증가되었으며, 이는 초음파 영향인자인 주파

- 수, 음향강도의 세기에 과산화수소 생성량이 비례하는 것으로 사료되며, OH 라디칼이 생성되는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. 또한 pH 및 온도도 과산화수소 발생량과 같이 조사시간에 따라 증가하였다.
- 3) 초음파를 이용한 처리효율 평가실험 결과, 음향강도의 세기 및 조사시간이 증가할수록 모든 항목에서 높은 처리효율을 나타내었으며, 250 W, 180 min의 조건에서 처리효율은 SS 73.3%, COD_{Mn} 81.5%, T-N 51.0%, T-P 58.1%, 용매유분추출 57.9%로 나타났다. 특히, SS 및 COD_{Mn}의 처리 효율이 높은 것으로 나타났다.
 - 4) 실험결과를 종합해 볼 때, 초음파를 이용하여 선저폐수를 처리할 경우 짧은 시간에 난분해성 물질 및 유·무기물질의 처리에 효과가 있는 것으로 판단되며, 선저폐수 처리 공정에 도입 가능성이 있는 것으로 사료되었다.
 - 추계학술발표회. pp. 221~237.
 4. 국제환경문제연구소(1997). 환경관계법규. 동화기술. 서울. pp. 11-1~11-8.
 5. 국토해양부(2010). 해양환경공정시험법.
 6. 손종열, 반세영, 손보석(1995). 초음파에 의한 수중의 난분해성 오염물질 처리. 대한위생학회지. 10(1). pp.75~87.
 7. 손종열(1997). 초음파 조사에 의한 수중의 난분해성 유기물질 분해특성. 박사학위논문. 충남대학교.
 8. 김경환, 유수현, 김전희, 백순기(1997). 오존 처리의 고급산화법에 의한 위생처리장 방류수 처리. 환경연구지. 2(1). pp.13~34.
 9. 송현석(2002). 초음파 공정을 이용한 염색폐수 처리에 관한 연구. 석사학위논문. 조선대학교. pp.7~14..

참고문헌

1. 최상모, 허인석, 양석준(2008). 선박폐수 처리의 새로운 공정개발 및 배출수질 개선 사례. 해양환경안전학회 추계학술발표회. pp. 105~112.
2. 권기생, 정해중, 이병현(2003). 전기화학적 처리장치에 의한 유화된 선저폐수의 처리에 관한 연구. 한국해양환경공학회지. 6(3). pp. 45~53.
3. 김광수(2006). 해양환경관리 관련 각종 국제협약의 국내 수용 현황. 해양환경안전학회

