



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

미세기포를 이용한  
선박평형수 처리공정 개발

The development of Ballast water treatment  
process using Micro Bubbles

2013 년 2 월

서울대학교 대학원

건설환경공학부

김도형

미세기포를 이용한  
선박평형수 처리공정 개발

The development of Ballast water treatment  
process using Micro Bubbles

지도교수 한 무 영

이 논문을 공학석사학위논문으로 제출함

2012년 11월

서울대학교 대학원

건설환경공학부

김 도 형

김도형의 석사학위논문을 인준함

2013년 2월

위 원 장     남 경 필     (인)

부 위 원 장     한 무 영     (인)

위       원     김 재 영     (인)

## 국 문 초 록

본 연구에서는 해상에서 선박의 평형유지를 위해 채우는 선박평형수(Ballast water)로 발생하는 해양생태계 교란 및 오염을 저감시키기 위한 처리공정 개발에 관한 연구를 수행하였다. 첫 번째, 선박평형수내 오염물질의 DAF공정에서 효율적인 처리를 위해 처리대상 물질인 oil droplet(유적)과 미생물의 크기와 제타전위 특성을 파악하였다. 두 번째, DAF공정을 이용한 oil droplet의 처리효율에 화학 및 응집제, 기포 및 압력, 용액, 응집제 종류의 4가지 운전조건의 영향이 미치는 영향을 알아보았고 최적의 운전조건을 도출하였다. 세 번째, 오존을 이용한 DAF공정에서 미생물의 소독효율을 압력 및 접촉시간 변화에 따라 처리효율을 분석하였고, 실제 해수의 선박평형수내 적용가능성을 검증하였다. 이와 같은 연구내용들에 대한 세부내용은 다음과 같다.

선박평형수로 유입되는 오염물질은 외래종 생물군, 연안해역의 입자성 물질, 오일 및 계면활성제 성분으로 다양하다. 특히 oil droplet의 경우 오일이 계면활성제와 난류의 영향으로 미세한 크기의 방울로 형성되어 수중에서 부유상태로 존재하는데 계면활성제 양이 늘어날수록 oil droplet의 잔류량, 탁도 및 크기가 증가되는 현상이 나타났으며, 표면전위는 pH가 커질수록 낮아지며, 계면활성제 성분이 포함될수록 더욱 낮아지는 경향이 나타났다. 선박평형수내 외래종 생물군에서 부유성 미생물인 동식물성 플랑크톤과 병원성 세균이 포함되어 있으며, 플랑크톤이 약 30  $\mu\text{m}$  이하, 세균이 약 5  $\mu\text{m}$ 로 이하의 크기분포를 나타내었다. 이와 같은 미생물의 표면전위는 pH가 커질수록 계면활성제 주입량이 늘어날수록 낮아졌다. DAF공정에서 oil droplet을 Alum을 주입하지 않고 미

세기포만으로 부상시킬 경우 계면활성제의 주입은 처리효율을 크게 저하시켰지만, Alum을 주입했을 때 계면활성제가 포함될 경우 처리효율을 크게 향상시켰다. oil droplet을 응집제를 주입하지 않은 상태에서 미세기포 운전조건인 압력과 회수율만을 변화시켰을 때 계면활성제가 포함된 경우보다 포함되지 않았을 때 처리효율이 높았다. 해수 용액조건에 따른 DAF공정의 처리효율에서 입자성 물질이 플록으로 형성되면서 플록공극에 oil droplet이 부착되면서 90% 이상의 높은 처리효율을 확인할 수 있었다. 그리고 응집제인 PAHCs, FeCl<sub>3</sub>, Alum 세 가지 경우에서 각각의 처리효율을 비교한 결과 고분자 응집제인 PAHCs가 가장 높았고, 다음으로 FeCl<sub>3</sub>, Alum순으로 나타났다.

오존을 수중에 가압시켜 발생시킨 DAF공정으로 오존이 물과 반응하여 형성된 자유라디칼에 의한 미생물을 소독시킬 경우 병원성 세균은 잔류세균이 거의 검출되지 않은 반면, 플랑크톤은 소독공정 후 잔류개체수가 나타났다. 이는 특히 식물성 플랑크톤의 세포구조가 세포막을 둘러싸고 있는 지질층인 실리카겔에 의한 것으로 판단되어진다. 가압수의 압력 변화에 따라 잔류오존농도가 상승하는 경향을 나타냈는데 이는 압력영향에 따라 기포크기가 작고 발생량이 많아지면서 오존의 수중 용해율이 상승한 것으로 판단된다. 오존기포를 발생시킨 후 잔류오존농도가 커질수록 병원성 세균의 잔류군집수가 줄어들었는데 여기서 잔류오존과 세균간의 적정 접촉시간은 잔류오존농도별로 약 20분이었다. 이와 같이 Pilot plant 규모의 오존을 이용한 DAF공정에서의 적정 접촉시간 결과를 토대로 일반적인 실제 full-scale의 DAF공정에서 체류시간이 30분이라는 점을 고려하였을 때 오존기포를 이용한 DAF공정인 DOF공정으로 실제규모에서 소독효율을 충분히 높일 수 있다고 판단된다.

이러한 결과들은 오존기포를 이용한 DAF공정인 용존오존부상(DOF,

Dissolved ozone flotation) 단일공정으로 선박평형수내 oil droplet 처리 및 미생물의 소독을 실체가 가깝게 효율적으로 수행할 수 있음을 보여주었다.

**주요어:** 미세기포, 용존공기부상, 오존공기부상, 선박평형수, 입자성물질, 계면활성제, 크기 및 제타전위 특성

**학 번:** 2008-22972

# 목 차

1. 서 론	1
1.1. 연구의 배경	1
1.2. 연구의 목적	5
2. 문헌고찰 및 이론적 배경	6
2.1 Oil droplet 형성	6
2.1.1 Oil droplet 분산	6
2.1.2 Oil droplet 안정화	7
2.1.3 선박평형수 유류오염	9
2.2 맞춤형 기포	11
2.2.1 이론적 배경	11
2.2.2 기포의 크기제어	12
2.3 Oil droplet과 기포의 충돌이론	15
2.3.1 Oil droplet 표면특성	15
2.3.2 Oil droplet과 기포의 충돌효율	15
2.4 오존	17
2.4.1 오존의 물리화학적 특성	17
2.4.2 오존의 산화	17
2.5 기포의 소독	19

2.5.1 기포 파열	19
2.5.2 기포 파열에 의한 소독	19
<b>3. 실험 조건 및 방법</b>	<b>21</b>
3.1 실험재료 및 분석방법	21
3.1.1 실험재료	21
3.1.2 입자크기 및 제타전위	22
3.2 Batch test	24
3.2.1 화학제 및 기포운전 조건	24
3.2.2 용액 변화	25
3.2.3 응집제 종류	26
3.3 Continuous test	27
3.3.1 미생물 소독	27
3.4 Pilot test	29
3.4.1 최적인전 조건	29
<b>4. 실험결과 및 고찰</b>	<b>31</b>
4.1 입자의 크기분포 및 제타전위	31
4.1.1 Oil droplet	31
4.1.2 미생물	34
4.2 Batch test	37
4.2.1 화학제 및 기포운전 조건의 영향	37
4.2.2 용액 변화의 영향	40
4.2.3 응집제 종류에 따른 영향	41
4.3 Continuous test	43
4.3.1 미생물 소독효율	43



4.4 Pilot test	48
4.4.1 Oil droplet	48
4.4.1 미생물	49
5. 결 론	50
참고문헌	54

## 표 목 차

Table 3.1	Experimental methods for analysis	22
Table 3.2	Experimental condition of Batch test	24
Table 3.3	Experimental condition of Continuous test	27
Table 3.4	Experimental condition of Pilot test	29
Table 4.1	Characteristics of oil droplet	32
Table 4.2	Residual ozone concentration according to pressure	45

## 그림 목차

Figure 2.1 Schematic diagram of dispersion process of spilled oil (a) and Turbulence energy (b) at sea .....	7
Figure 2.2 Schematic diagram for the formation of stable and unstable emulsion of spilled oil at sea .....	8
Figure 2.3 Oil droplet size distribution for deballasting tank .....	10
Figure 2.4 Collision efficiency according to the sizes of the particles and bubbles .....	11
Figure 2.5 Schematic of image analysis system .....	13
Figure 2.6 Schematic of particle counter method .....	13
Figure 2.7 Cumulative bubble size distribution depending on saturation pressure .....	14
Figure 2.8 Trajectory analysis of an oil droplet with air bubble .....	16
Figure 2.9 Oxidation reaction during ozonation of water .....	17
Figure 2.10 Bacteria cell disinfection mechanism by hydroxyl free radical .....	18
Figure 2.11 Mechanism of Bubble bursting .....	19
Figure 2.12 Disinfection by Bubble bursting .....	20
Figure 3.1 Schematic diagram of measuring particle size distribution .....	22
Figure 3.2 Schematic diagram of measuring Zeta potential of oil droplet and microorganism (a) and Zeta phoremeter II (b) .....	23
Figure 3.3 Schematic diagram of batch test .....	25

Figure 3.4 Schematic diagram of continuous test .....	28
Figure 3.5 Schematic diagram of pilot test .....	30
Figure 4.1 Oil droplet size distribution according to SDS dose .....	31
Figure 4.2 Coalescence of oil droplets by collision .....	33
Figure 4.3 Zeta potential of oil droplet according to SDS dose	33
Figure 4.4 Emulsion stabilized and dispersed by anionic surfactant .....	34
Figure 4.5 Regulation of discharge ballast water at IMO .....	35
Figure 4.6 Crude oil droplet removal at chemical condition .....	38
Figure 4.7 Crude oil droplet removal at operating condition .....	39
Figure 4.8 Crude oil droplet removal at solution influence .....	40
Figure 4.9 Crude oil droplet removal at coagulant type .....	41
Figure 4.10 Crude oil droplet removal with coagulant aid by Tween-80 at DAF process .....	42
Figure 4.11 Phytoplankton & Zooplankton disinfection according to pressure .....	43
Figure 4.12 Bacteria disinfection according to pressure .....	44
Figure 4.13 Bubble bursting according to bubble size .....	46
Figure 4.14 Bacteria disinfection according to time to contact	47
Figure 4.15 Crude oil droplet removal using DOF process .....	48
Figure 4.16 Micro organism disinfection using DOF process .....	49

# 1. 서론

## 1.1. 연구의 배경

해상 운송량의 증가에 따라 선박의 운항시 안정적인 평형을 유지하고, 최적의 속도에 선박평형수(Ballast water)는 반드시 필요한 해수로써 연간 약 100 억 톤이 전세계적으로 이용되고, 이중 약 50 억 톤이 국가간의 무역선박에 이용되고 있다. 하지만 해수를 사용하는 선박평형수에 의한 환경적인 문제가 날로 심각해지고 있어 선박평형수에 대한 배출기준을 강화시키기 위한 국제적 대응이 필요한 실정이다(국제해사기구, 2004). 선박평형수로 인해 발생하는 환경적 문제는 특정 해역의 미생물 종 및 병원성 세균이 선박평형수 탱크에서 선박에 의해 타 해역으로 이송되어 인위적인 생태계 교란을 야기시키며, 선박평형수로 매년 약 7,000 종 이상의 수중생물이 이동, 확산되고 있다. 선박평형수의 생물종의 국가간 이동에 의한 피해는 막대한 경제적인 손실을 가져올 뿐만 아니라 인간건강을 위협하고 있다(Champ MA et al, 2002). 따라서 위와 같은 피해를 최소화시키기 위해 국제적인 선박평형수 배출기준을 마련하였으며 기준상의 분류는 수중생물로서 생존가능한 동식물성 플랑크톤 및 인간건강을 위협할 수 있는 병원성 세균인 독성 비브리오 세균 및 대장균의 처리기준을 명시하였으며, 침전물과 같은 입자성 물질을 배출금지 항목으로 나타내고 있다. 그리고 국내의 경우 오일성분을 유분함량을 배출기준을 명시하고 있다(해양오염방지법).

국가간 선박이동에서 선박평형수에 유입되어 타지역으로 확산될 경우 심각한 잠재적 오염원이 될 가능성이 높은 경우가 오일성분이라고 할 수

있다. 선박평형수 탱크로 유입되는 오일의 유입원은 2가지로 구분할 수 있는데 첫 번째는 유조선에서 원유를 채우고 비우는 과정에서 유입되며 두 번째는 선상에서 사용된 물, 연료유, 유압유 등이 혼합된 빌지 워터(Bilge water)에 의해서이다. 특히 유조선에서 원유를 비우고 원유량의 약 1/3에 상당하는 선박평형수를 채우면서 막대한 양의 잔류된 원유 및 오일탱크 세척과정에서 잔류된 계면활성제(Surfactant)가 다른 해역의 연안에 배출되어 해양생물뿐만 아니라 인간에게 영향을 미친다(F.E.Witmer et al, 1973). 여기서 해상 또는 밸러스터 워터탱크내의 오일 및 계면활성제는 해류 및 파랑에 의한 난류의 속도전단력으로 수중에서 oil droplet(Oil droplet)이 형성하게 된다(Bouwmeester and Wallace, 1986). 특히 수중에 잘 용해되지 않는 유류 중 원유의 경우 해수내에서 해양 미생물에 의해 분해될 때까지 잔류하여 oil droplet 상태를 유지하여 오랜 시간동안 머물러 생물들에 대한 독성 및 기형, 돌연변이를 유발시켜 치명적인 영향을 미치게 된다(성기준, 2008; 정정조, 2008). 위와 같이 선박평형수내 포함된 오일성분이 수중 내 oil droplet의 상태를 유지하는 원인은 오일성분 자체적으로 포함된 계면활성제 성분인 레진(resine), 아스팔트(Asphalt) 등에 의해 물-오일 계면이 변성되어 안정적인 에멀전인 oil in water가 형성되기 때문이다(Bobra, 1992). 여기서 에멀전 상태의 oil droplet이 형성되어 무수히 많은 다양한 입경으로 분산되는데는 해상의 쇄파나 전단류에 의한 난류에너지의 영향이 크다고 할 수 있다(김종류, 2000). 일반적으로 선박평형수 탱크내의 oil droplet의 특성은 현재까지 정확히 조사, 분석된 바가 없지만 크기가 최대 대부분이 0부터 50 $\mu$ m 이하 크기로 존재한다고 알려져 왔다(David, 1977)

이상의 선박평형수에 존재하는 처리대상 기준물질은 배출되지 않도록 하기 위해서 적합한 처리시스템의 개발이 요구되는 시점에서 현재까지

국제해사기구에서 명시한 선박 선박평형수 규칙 D-2에 맞는 도입된 처리방식으로 국가별로 차이가 있지만 대체적으로 침전-여과-소독의 복합공정을 다루고 있다(Efi Tsolaki et al 2009). 여기서 각 공정의 기능은 침전 및 여과의 경우 입자성 물질과 큰 생물종을 분리하며, 소독은 수중 미생물이나 병원균을 사멸시켜 이동을 최소화시키게 된다(정광현, 2006). 하지만 위와 같은 기존처리방식은 각 공정별로 한계점을 가지고 있는데, 첫 번째로 침전의 경우 침전물을 시킬 경우 2차 외래 생물종을 장기간 서식할 수 있는 환경을 제공하기 때문에 문제가 될 수 있다(Piotr, 2006). 또한 동식물성플랑크톤, oil droplet, 미세입자의 경우 부유상태로 수중에 존재하므로 처리가 용이하지 않다. 두 번째, 여과의 경우 oil droplet이 형성될 경우 필터나 멤브레인 표면에 침적되어 역세척으로도 원래의 기능을 발휘할 수 없고 교체해야하는 불편이 따른다(Zhijian et al, 2006). 세 번째, 소독의 경우 화학약품을 이용한 처리시 발생하는 2차 부산물이 연안해역의 생태계에 치명적인 영향을 미칠 우려가 있으며, UV방식은 침전 및 여과공정으로도 잔류된 미세한 부유물질로 인해 효율이 떨어지는 단점을 가지고 있다(T.D.Waite et al, 2003).

이러한 기존처리공정의 한계점은 선박평형수의 심각성을 인한 피해가 발생되고 장기화되어 시급한 현실에도 현재로서는 문제점을 해결할 수 있는 인위적인 처리공정이 개발되지 않고 있다. 아직까지 적합한 처리공정이 개발되지 않고 있는 원인은 선박평형수내 처리대상 물질에 대한 특성을 파악하지 않고 기존의 정수처리공정만으로 충분히 대안이 될 수 있다고 손쉽게 판단했기 때문이라고 판단된다. 그러므로 선박평형수를 효율적이고 다양한 오염원들을 동시에 처리가능한 공정이 개발되어야하는 시점이다.

벨러스트워터 오염물질은 앞서 언급했던 외래종 미생물, 입자성 물질,

oil droplet 등임을 확인했으며, 대체적으로 수중내의 부유성 물질이라는 점을 판단할 수 있다. 따라서 처리대상 물질이 미세한 크기를 가진 부유성 물질인 것을 고려하여 입자분리 공정을 적용하는 것이 효과적이며 또한 생물군에 의한 생태계 교란을 저감시키기 위해 생물을 불활성화시킬 수 있는 소독기능을 가진다면 효과적인 것으로 판단된다.

해수의 oil droplet은 수중에 부유상태의 물질을 처리하기 위해 부상공정이라는 수중의 입자물질과 기포를 결합하여 분리하는 기술이 필요하다. 하지만 기존의 탁질 제거와는 달리 DAF에서 압력 및 회수율의 차이를 이용하여 기포특성 변화시키거나 오염물질의 특성에 맞는 응집 및 원수조건을 변화시켜 제거할 필요가 있기 때문에 기존 DAF방식을 이용하되 oil droplet의 수중내 특성을 파악한 후 처리하는 것이 효율적일 것이라고 판단된다.

선박평형수내 미생물인 미세 플랑크톤 및 병원성 세균을 사멸시키기 위해서는 소독공정이 필요하다. 기존의 차아염소산, 아세트산, 등의 화학처리제는 선박평형수 배출기준인 D-2의 사용되는 활성물질로서 사용 직후 잔류독성을 지니므로 배출시 “무독성”을 유지해야하는 선박평형수에 적합하지 않다(첨단환경기술, 2009) 따라서 활성물질로서 반감기가 짧으며, 잔류독성의 리스크를 줄일 수 있고 oil droplet 및 입자성 물질을 동시에 제거 가능하도록 DAF공정와의 결합공정의 도입이 필요하다. 다시 말해 공기를 가압시켜 수중에서 기포를 발생시키는 것이 아닌 소독효과가 뛰어난 오존(Ozone)기체를 미세기포로 발생시킨 용존오존부상(DOF)가 적합한 공정이라고 할 수 있다(송원철, 2008). DOF는 부상분리 및 소독의 기능을 동시에 발휘하며 선박평형수 탱크내 다양한 처리대상 물질을 효과적으로 제거하는데 유리할 것으로 판단된다.



## 1.2. 연구의 목적

본 연구의 목적은 미세기포를 이용하여 선박평형수내 oil droplet 및 미생물을 제거하는 공정을 이용하여 선박평형수 배출기준을 만족여부를 확인하고자 한다. 이에 대한 연구목적은 다음과 같다.

### (1) 선박평형수내 오염물질의 특성 분석

선박평형수내의 oil droplet과 미생물종의 크기 및 제터전위 특성을 분석결과를 토대로 해수내 오염물질을 효과적으로 처리할 수 있는 공정을 개발하고자 한다.

### (2) 미세기포를 이용한 oil droplet의 제거특성 평가

oil droplet의 특성에 따라 응집 및 기포운전, 원수용액 변화 등의 다양한 운전인자들을 변경시키며 탁도제거효율을 알아보고 최적 처리효율의 DAF공정을 선정하고자 한다.

### (3) 오존 미세기포를 이용한 미생물의 소독효율 평가

공기 및 오존을 가압시켜 미세기포를 발생시킴으로써 압력 및 접촉시간 변화에 따라 미생물의 소독효율을 평가하여 Full-scale 적용가능성 여부를 파악한다.

### (4) 용존오존부상(DOF)을 이용한 선박평형수 처리효율 평가

선박평형수의 oil droplet, 미생물종을 오존을 이용한 미세기포로 해수에 포함된 Clay, 계면활성제(Surfactant)의 영향에 따라 제거특성을 파악하여, 단일공정으로 적용가능성을 평가한다.

## 2. 문헌고찰 및 이론적 배경

### 2.1 Oil droplet 형성

#### 2.1.1 Oil droplet 분산

최근 선박을 이용한 원유유출 사고가 연안해역에서 빈번히 발생하여 해양을 오염시키고 있다. 해양에 유출된 원유의 변성 및 분산과정은 외부 환경적 요인과 오일 자체의 수중의 물리, 화학적 특성에 의해 영향을 받는다(Mackay and McAuliffe, 1988). 특히 해수면의 유막은 해수가 지닌 파랑, 해류의 작용에 의해  $\mu\text{m}$  크기의 oil droplet으로 분산되는 것으로 나타났다(Bouwmeester and Wallace, 1986) 유출된 오일의 분산과정은 최초 해수면에 유막을 형성하며 해상에 존재하는 쇄파나 전단류에 의한 난류에너지의 영향에 따라 작은 oil droplet으로 분해된다. Figure 2.1 (a)에서 Mackay(1980)는 해면상의 유막은 두 종류의 oil droplet으로 분해되며 입경이 약 50 - 100  $\mu\text{m}$  이상의 oil droplet은 부상속도가 빠른 관계로 재부상되어 유막에 다시 응집되고, 30  $\mu\text{m}$  이하의 미세한 oil droplet은 느린 부상속도로 연직 또는 수평적으로 확산되거나 수중에 정체된 상태로 존재한다. 여기서 오일 유막을 oil droplet으로 분해시키는 난류에너지의 경우 다양한 에너지원과 크기를 가진다. Figure 2.1 (b)의 해수면에서 유막과 해수의 혼합과정이 나타나며, 파랑의 작용에 의해 유막이 작은 oil droplet으로 분해되어 전단류에 의해 수중으로 분산되는 현상을 일으킨다. 위와 같은 난류에너지와 동시에 oil droplet의 크기에 따른 부상속도의 차이에 의해 상대적으로 큰 oil droplet은 재부상되어 표면의 유막에 응집되며 작은 oil droplet의 경우 깊은 수심 또는 다른 해역으로

확산된다. 따라서 해수면의 유막은 해수의 물리적인 작용에 의해 oil droplet이 형성되어 응집, 재부상, 침전의 과정을 거쳐 이뤄진다.

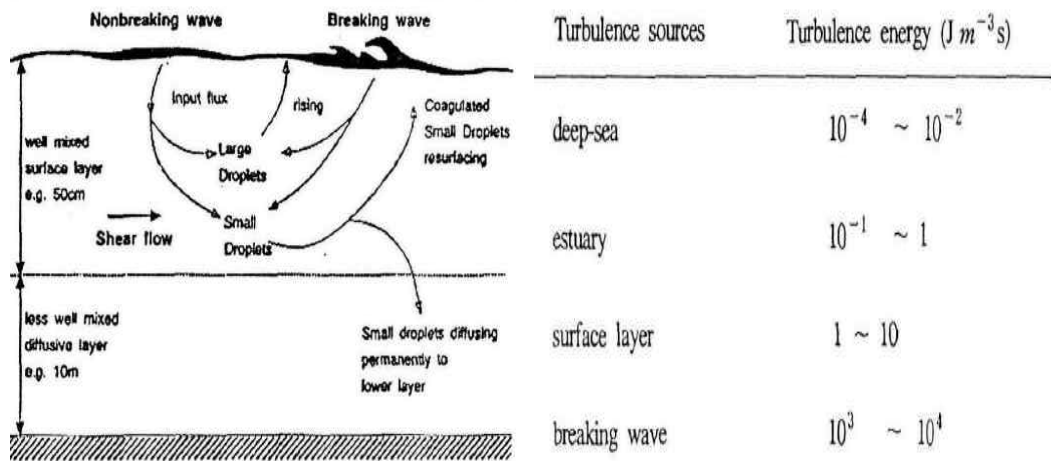


Figure 2.1 Schematic diagram of dispersion process of spilled oil (a) and Turbulence energy (b) at sea

이와 같은 수면내에서 oil droplet의 분산은 원유유출 사고시 유류의 이동경로를 예측하기 어려워 방제작업에 난항을 가져올 뿐만 아니라 수중에서 oil droplet의 확산은 연안해역의 생태계 파괴 등의 피해를 초래할 우려가 있다.

### 2.1.2 Oil droplet 안정화

해상에 유출된 오일은 시간이 지나면서 물리, 화학적 특성이 변화한다. 해수와 유막은 난류에너지에 의해 작은 크기의 oil droplet으로 분해되어 분산되지만 수중에서 oil droplet의 상태가 안정적인 상태의 에멀전 (Emulsion)을 형성되기 위해서는 오일 자체 또는 환경적인 요인에 의해 복합적인 과정을 거치게 된다. Figure 2.2의 oil droplet의 수중에서 에멀전 상태로 안정화된 분산 상태를 유지하기 위한 인자는 오일 자체로부터

기인한다. 특히 원유의 경우 레진, 아스팔트, 아로마틱(방향족 화합물)과 같은 자체 성분이 오일을 안정적인 에멀전으로 형성시켜 수많은 oil droplet이 수중에 존재하게 만드는 작용을 한다(Lewis et al , 1995). 위와 같은 오일의 에멀전의 형성요인은 원유자체 성분이 가진 계면활성성분의 영향 때문이다. 계면활성제는 해수와 유막의 계면장력을 감소시켜 해수의 물리적인 난류에너지에 의해 교반이 일어나며 유막을 미세한 입자로 분해시키는 화학적인 인자라고 할 수 있다(Bobra, 1992).

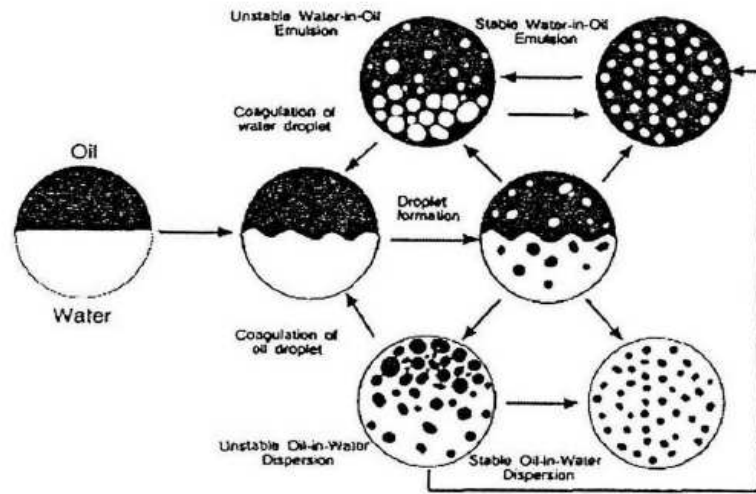


Figure 2.2 Schematic diagram for the formation of stable and unstable emulsion of spilled oil at sea

또한 수표면의 유막을 안정적인 oil droplet으로 분산시키는 계면활성제는 해수로 유입되는 방류수에 포함되며 일반적으로 수계의 수질오염항목으로서 ABS(음이온계면활성제)라 통칭해서 기준이 명시되어 있다. 특히 연안해역의 ABS 수치는 기준인 0.5 ppm을 초과되어 보고되고 있는 실정이다. 위와 같은 계면활성제는 인위적으로 유출된 오일처리를 위해 유화분산제로서 살포되며 유막을 에멀전 상태의 oil droplet으로 분산시

킴으로써 비표면적인 증가된 오일을 미생물에 의해 자연분해를 촉진시키는 효과를 발휘하기도 하지만 반대로 유막을 짧은 시간에 많은 양의 oil droplet으로 변성시켜 조류나 바람의 영향에 따라 광범위하게 이동시킴으로써 방제에 어려움을 가져올 가능성이 높다고 할 수 있다(정정조, 2008).

### 2.1.3 선박평형수 유류오염

이전까지 특히 원유를 수송하는 유조선의 경우 미국 알래스카 지역에서만 유류에 오염된 선박평형수가 연간 약 4 만 5 천 톤이 배출되는 관계로 육상처리 시설이 만들어졌으며, 수 년 전부터는 유류성분에 오염된 선박평형수를 효율적으로 처리하기 위한 선상 유수분리장치를 개발이 필요함에 따라 선박평형수내 유류오염 특성을 파악하기 위한 노력이 진행되어 왔다(Permutit Co, 1966). 또한 최근 유엔 국제해사기구(IMO)의 새롭게 제정된 협약에 따르면 선상에서 배출되는 각종 폐수들인 빌지워터(Bilge water)에 다양한 계면활성제, 유화제에 혼합된 상태로 기관실의 선박내의 탱크로 유입되면서 처리의 어려움을 겪고 있는 실정이다(임재동, 2006) 따라서 IMO에서는 선박내 탱크 배출수의 유분함량(TPH : 석유계총탄화수소, mg/l)이 15 ppm을 초과하지 않도록 새로운 규제를 도입하고 있다.

일반적으로 선박 선박평형수를 효과적인 유수분리하기 위해 유류의 물리적인 특성인 oil droplet의 크기와 유분농도를 조사할 필요가 있다. F. E. Witmer(1973)는 Figure 2.3 (a)에서 선박평형수내 oil droplet의 크기 범위를 약 5 - 100  $\mu\text{m}$ 에서 절반을 초과하는 oil droplet이 10 - 20  $\mu\text{m}$ 에 분포되어 나타났다. 이는 과거 Lester가 비중분리기로 구분했던 범위인 5 이상 130  $\mu\text{m}$  이하라는 수치보단 정확한 결과라고 할 수 있다. 또한 선

박평형수에 용존된 원유농도는 배출이 진행되는 지점에 따라 차이가 있으나 평균적으로 약 2,000 ppm으로 나타났다.

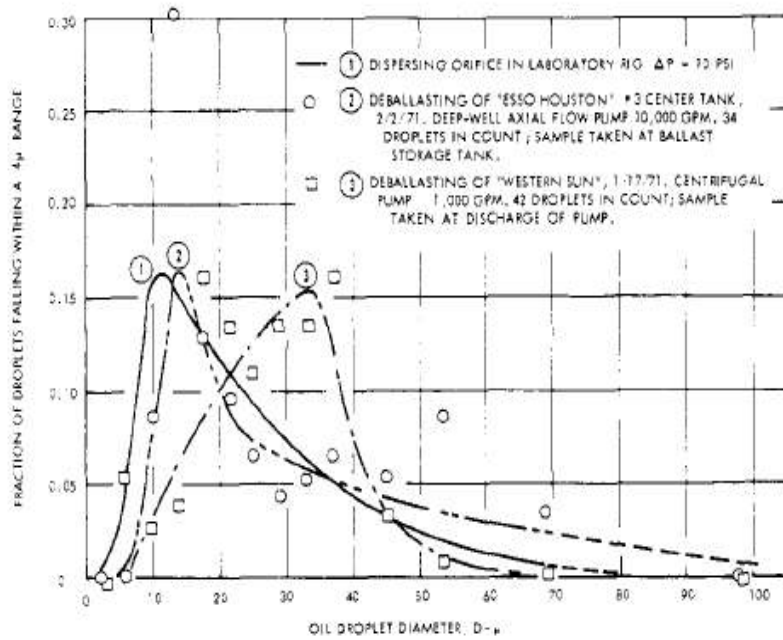


Figure 2.3 Oil droplet size distribution for deballasting tank

## 2.2 맞춤형 기포

### 2.2.1 이론적 배경

Han(1992)은 수리동력학적 작용력과 입자 상호 작용력의 영향을 포함하여 브라운운동, 유체전단, 속도차침전등의 3가지 입자의 충돌 메커니즘에 대한 두 입자 사이의 충돌효율 모델링을 수행하였다. 이 모델에서는 정전기력 반발력을 고려하지 않았고, 두 입자가 서로 비슷한 크기를 가질 때 충돌이 가장 잘 일어난다는 점을 발견하였다. 이후 용존공기부상법 (DAF, Dissolved Air Flotation)에 적용한 모델링은 속도차 침전에서 사용한 충돌개념인 충돌효율계수를 바탕으로 한 궤적분석에 의해 수행되었다. 이 모델에서는 기포-입자-용액시스템에서 기포 및 입자의 크기와 제타전위 및 입자밀도와 용액의 이온화강도와 같은 주요인자들의 영향을 알아보았다. DAF의 충돌효율에 영향을 미치는 가장 중요한 인자는 기포와 입자의 정전기적 성질로서, 미세기포와 입자크기에 따른 충돌효율은 기포와 입자의 제타전위에 의해 결정된다.

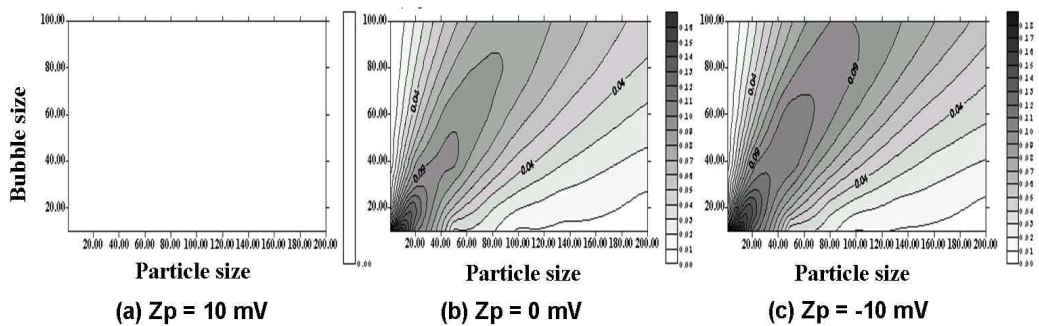


Figure 2.4 Collision efficiency according to the sizes of the particles and bubbles.(Han et al, 2007)

Figure 2.4(a)는 미세기포와 입자의 제타전위가 같은 부호를 가질 때

기포와 입자크기에 상관없이 충돌이 없음을 나타낸다. Figure 2.4(b)는 입자의 제타전위가 등전위점에 가까워 질 때 충돌이 발생함을 나타내고 있다. 미세기포와 입자의 크기가 비슷할 때 또는 미세기포와 입자의 크기가 작아질수록 충돌효율은 증가한다. Figure 2.4(c)는 미세기포와 입자의 제타전위가 서로 반대되는 부호를 가지는 경우이며 위의 3가지 조건 중 가장 높은 충돌효율을 나타낸다. 따라서 부상공정에서 미세기포와 입자의 충돌효율을 높이기 위해서는 입자와 미세기포의 제타전위가 서로 반대를 띄며, 입자와 기포의 크기가 작고 크기가 비슷해야 한다.

## 2.2.2 기포의 크기 제어

### 기포의 크기 측정

기포의 크기는 과거부터 화상분석을 이용하여 측정해왔으나 이 방법은 측정이 간단치 않고, 많은 시간이 소요되는 문제점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하고 기포크기 측정방법을 간편화하기 위하여 최근에 particle counter를 이용한 측정방법이 개발되었다 (Han et al. 2001, Han et al. 2002c). 이 방법을 이용하여 DAF와 전해부상에서 운전조건에 따른 발생기포의 크기를 측정할 수 있다 (Han et al. 2002a, Han et al. 2002b). Figure 2.5는 화상분석 시스템의 개요도를 나타냈으며, Figure 2.6은 particle counter를 이용한 기포크기 측정방법의 개요도를 나타내고 있다.



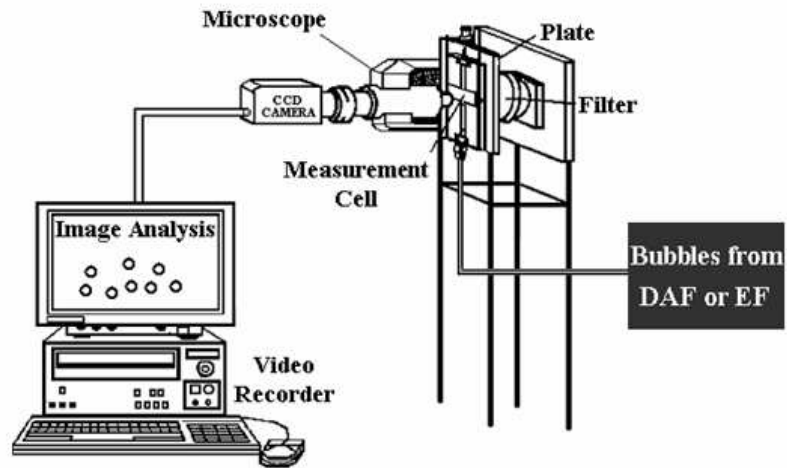


Figure 2.5 Schematic of image analysis system

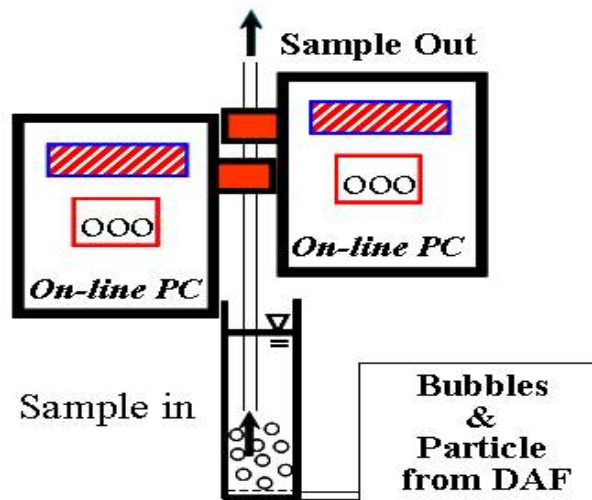


Figure 2.6 Schematic of particle counter method

### 기포의 크기 제어

DAF공정에서 기포의 크기는 노즐에서 반응조로 유출되는 가압수의 압력과 노즐의 형상에 영향을 받는다(AWWA, 1999). 노즐의 형상이 동일한 경우 기포의 크기는 가압수의 압력을 변화시켜 제어될 수 있다 (Figure 2.7). 압력이 커질수록 기포의 크기는 작아지나 5 atm 이상의 압

력에서는 기포의 크기가 더 이상 작아지지 않는 것으로 보고되었고(De Rijk et al., 1994), 그 한계크기는 약  $34 \mu\text{m}$ 로 나타났다(한 등, 2007). 그러나 이러한 한계크기보다 더 작은 약  $15 \mu\text{m}$ 의 크기의 기포를 만들 수 있는 미세기포 발생장치가 개발되었고(한 등, 2007) 상업화되어 손쉽게 기포의 크기를 제어할 수 있다.

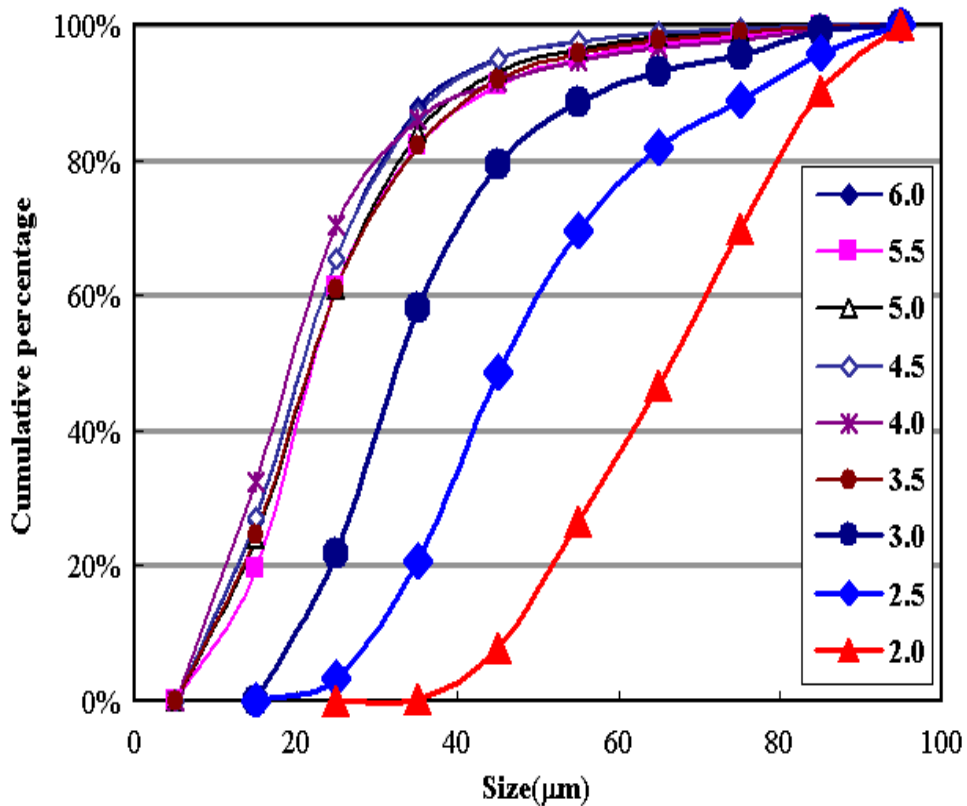


Figure 2.7 Cumulative bubble size distribution depending on saturation pressure

## 2.3 oil droplet과 기포의 충돌이론

### 2.3.1 oil droplet의 표면특성

Luthy(1977)는 oil droplet이 에멀전 상태로 수중에서 표면전위를 측정할 경우 pH 전범위에서 음의 전하값을 나타낸다는 결과를 석유화학 플랜트내 API(American Petroleum Institute) 유수분리기에서 배출된 분리된 원유 및 폐오일 oil droplet을 통해 확인할 수 있었다. 여기서 oil droplet이 안정화 상태의 음의 전하의 표면전위로 수중에 분산될 경우 응집제인 가수분해 상태의 금속염을 투입함으로써 oil droplet간의 정전기적 반발력을 줄이기 위한 가교작용 및 표면의 불안정화를 시키기도 한다(Richard G. Luthy, 1978). 이때 사용되는 응집제는 고분자 응집제가 oil droplet을 표면을 불안정화시키는 역할이 우수하다고 할 수 있으며, 고분자전해질의 주입량이 많을수록 oil droplet의 플록이 형성되는 효율이 증가한다(Healy T. W et al, 1962).

### 2.3.2 oil droplet과 기포의 충돌효율

DAF공정에서 oil droplet과 기포간의 충돌효율을 높이기 위한 전제조건을 oil droplet의 표면이 불안정화된 상태의 플록일 때 가능하다. Figure 2.8에서 Reay and Ratchiff(1973)의 이론에 따라 oil droplet과 기포간의 충돌에 미치는 영향인자는 크기라고 나타내고 있으며 관계는 다음과 같다.

$$J_{ob} \propto \frac{r_o^2}{r_b} \quad \& \quad u_b \propto \frac{1}{u_o}$$

$J_{ob}$  : Collision rate       $r_b$  : Bubble size

$r_o$  : Oil droplet size       $u_b$  : Bubble ring speed

$u_o$  : Oil droplet ring speed

oil droplet과 기포의 부상속도는 크기에 반비례하며, 충돌효율을 결정하는 요인이 아닌 수중물질의 부유상태를 나타내는 전제조건일 뿐이다.

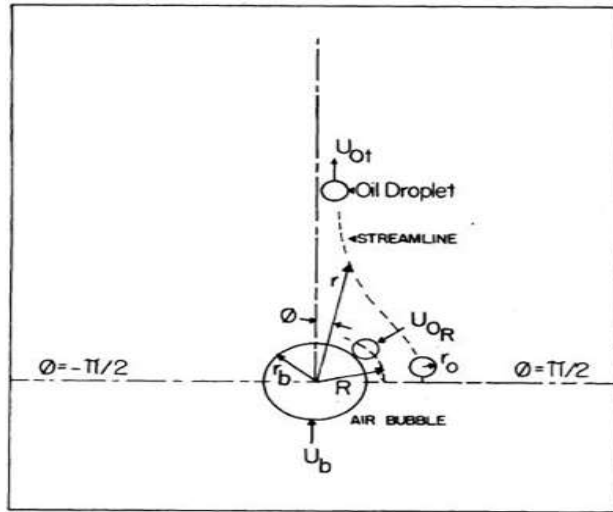


Figure 2.8 Trajectory analysis of an oil droplet with air bubble

여기서 기포크기가 작을수록 oil droplet 플록의 크기가 커질수록 oil droplet과 기포간의 충돌효율이 상승하여 DAF공정의 운전효율이 우수한 결과를 나타내었다. 하지만 oil droplet과 기포간의 충돌효율은 원수내 입자성 물질의 영향을 무시한 경우로 실제 DAF운전과는 다를 수 있다. 따라서 oil droplet과 기포간의 충돌계적은 Han(2001)의 기포와 입자간의 충돌효율 모델링과 유사하며 조류 및 Clay와 같은 자연수계의 입자성 물질에 적용된 충돌 메카니즘이 oil droplet에도 동일하게 적용이 가능하다고 할 수 있다. 하지만 대부분의 수중 oil droplet의 경우 크기가 10 - 15  $\mu\text{m}$  정도인 점을 압력제어에 의한 미세기포의 최소크기가 약 30  $\mu\text{m}$  이상이므로 DAF공정에서 효과적인 oil droplet의 제거효율은 그 크기를 얼마나 효과적으로 조절하느냐에 의해 결정된다고 판단할 수 있다.

## 2.4 오존

### 2.4.1 오존의 물리화학적 특성

오존(O<sub>3</sub>)은 상온에서 가스 상태로 0℃에서 밀도 2.14 g/l, 끓는점은 대기압 상태에서 -112 ℃, 어는점은 -251 ℃이다. 오존은 물에서 산소(O<sub>2</sub>)의 약 10배 정도 용해되며, 자극적인 냄새로 약 0.02 - 0.05 ppm 정도에서 감지가 가능하다. 오존은 수중에서 불안정하여 얼마나 효과적으로 수중에 용해시키기 위한 장치가 요구된다.

### 2.4.2 오존의 산화

오존의 산화력은 소독공정에 사용되는 물질 중에 제일 강하다고 할 수 있다. 오존이 산화되는 메커니즘은 오존 자체의 자발적인 분해에 의해 일어나며 수중에서 오존은 Figure 2.9과 같이 2가지 또는 둘 중 1가지의 반응을 한다(Hoigne and Bader, 1977).

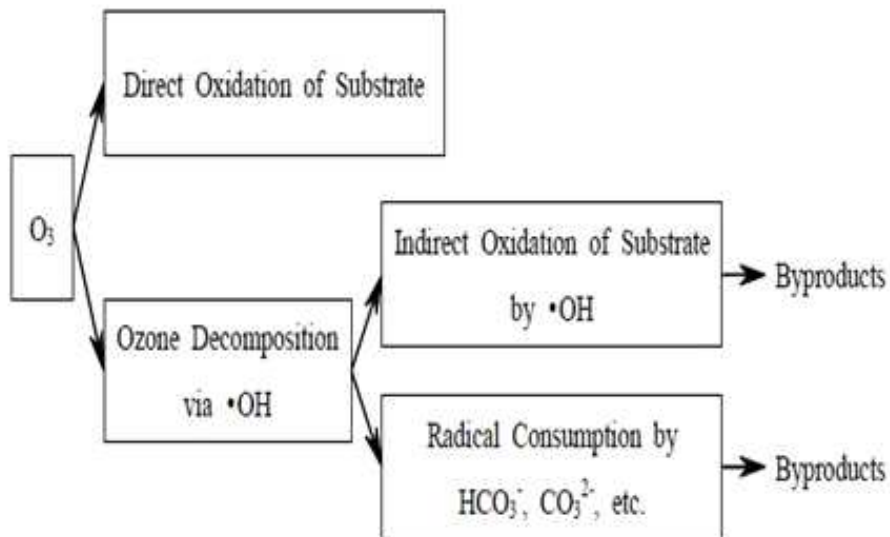


Figure 2.9 Oxidation reaction during ozonation of water

2가지 산화반응은 수중 분자상 오존에 의한 직접산화와 오존분해에 의한 hydroxyl free radical의 산화이며 일반적으로 전자는 산성상태에서 후자는 높은 pH 또는 자외선 및 과산화수소의 주입조건에 따라 산화작용이 일어난다. 일반적으로 수중의 pH는 중성 이상이며, 다양한 화합물이 포함되어 직접 반응할 수 있는 hydroxyl free radical 형성에 의한 산화가 우위라고 할 수 있다(송원철, 2008). 오존에 의한 미생물 소독의 메카니즘은 미생물의 세포막 구조를 파괴하여 세포기능을 저해하도록 세포질을 불활성화시킨다. Figure 2.10에서 특히 hydroxyl free radical은 세포막의 불포화지방산 2중 결합에서 전자를 빼앗음으로써 오존이 세포막 표면에 침투하여 세포질 및 핵산, RNA 등의 기능을 저해시킨다. 여기서 hydroxyl free radical은 전자가 한개 부족한 상태일 뿐 음전하가 아니므로 표면전위가 음전하인 세포막을 손상시키는 효과가 상대적으로 음이온인 염소보다 우수하다고 할 수 있다.

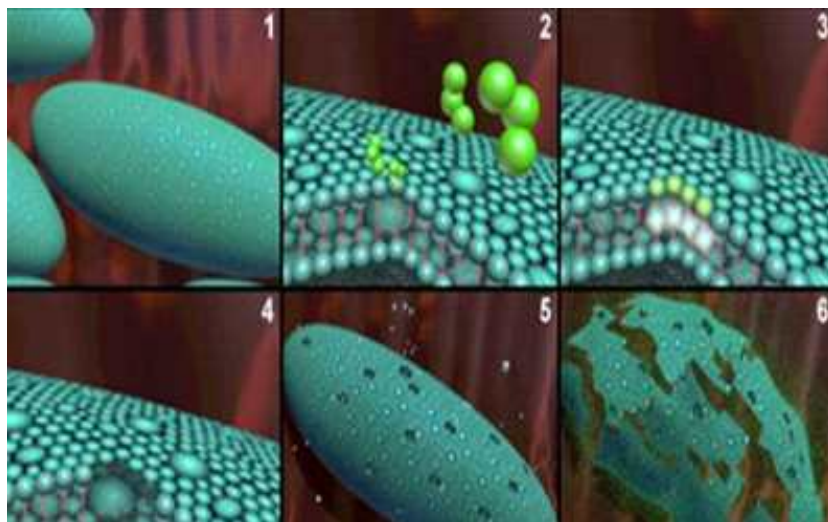


Figure 2.10 Bacteria cell disinfection mechanism by hydroxyl free radical

## 2.5 기포의 소독

### 2.5.1 기포파열 메카니즘

기포가 수표면에서 자발적으로 파열(bursting)될 경우 높은 에너지가 방출된다. Figure 2.11은 기포파열의 메카니즘으로 기포가 수표면에서 워터필름에 의해 둘러싸이면서 모자형태로 수표면 밖으로 커진 후 내부파열이 일어나면서 가장자리의 얇은 필름이 수표면으로 강하게 다운되는 힘으로 중심에서 유체의 분출이 일어나 에너지가 발생하는 원리이다.

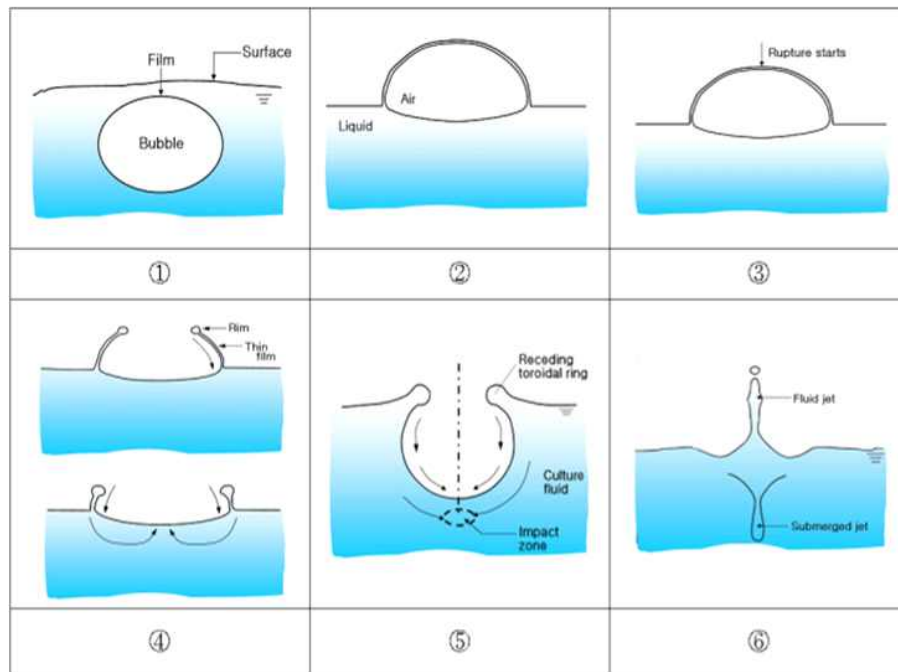


Figure 2.11 Mechanism of Bubble bursting

### 2.5.2 기포파열에 의한 소독

Kim(2010)은 기포파열에 의한 다양한 종의 미생물의 소독을 실시하여 90 % 이상의 소독효율 결과를 얻을 수 있었다(Figure 2.12). 그중에서 대장균은 연속실험으로 30분간 기포를 발생시켰을 때 잔류 균집수가 검

출되지 않았다. 결과적으로 기포파열에 의한 소독에너지는 수표면에서만 발생되기 때문에 높은 에너지에도 소독효율은 높지 않았으며, 기포를 이용한 소독의 경우 부산물이 발생되지 않지만 소독효율이 낮으므로 오존과 같은 반감기가 짧고 산화력이 뛰어난 활성물질과 병행한다면 큰 효과를 가져올 것으로 기대된다.

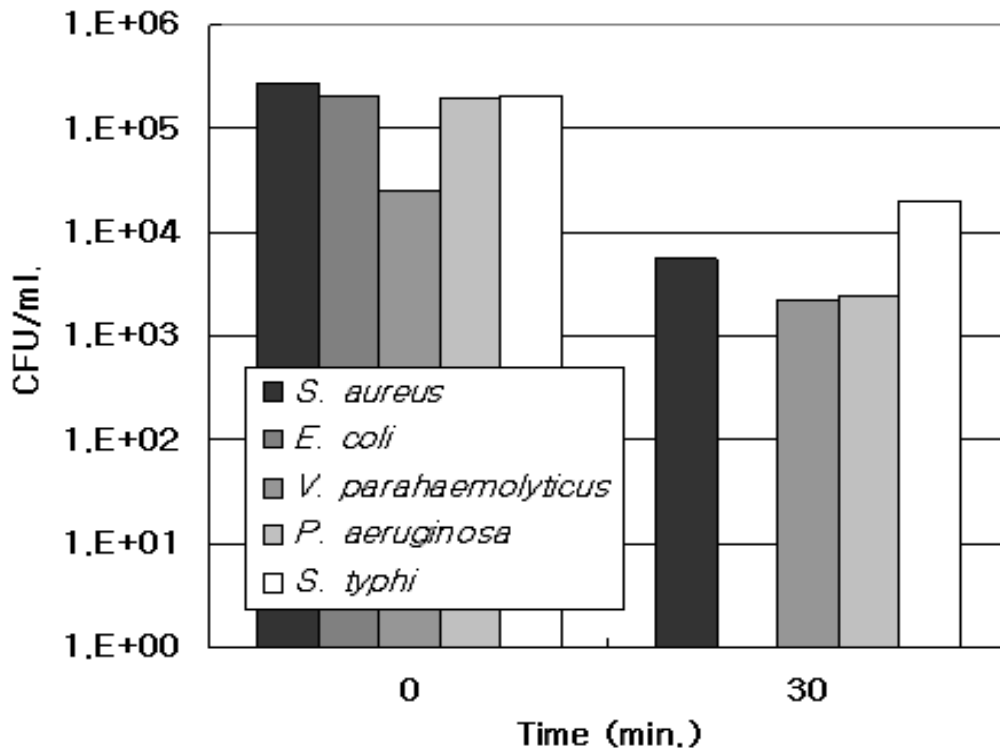


Figure 2.12 Disinfection by Bubble bursting (Kim, 2010)



### 3. 실험 조건 및 방법

#### 3.1 실험재료 및 분석방법

##### 3.1.1 실험재료

실험에 사용된 해수는 동해 울진연안에서 채수하였으며 선박평형수를 가정한 조제수는 해수와 경질원유를 혼합하여 사용하였다. 또한 해수 샘플에 서식하는 미생물종 조성 및 정량분석을 실시하였다.

선박평형수 조제수에 사용된 원유는 Kuwait산의 경질원유(Light crude oil)로서 비중이 약  $0.8729 \text{ g/cm}^3$ 로 점성이  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서  $16.83 \text{ cSt}$ 로 유동점은  $-57 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 물리적인 성질을 가지며, 구성화합물로는 방향족(Aromatics), 레진(Resins) 및 아스팔트(Asphaltenes)가 전체의 약 35%가 포함되는 것으로 나타났다. 조제수는 경질원유 5 ml를 1000 ml의 해수에 주입 후 약 30분간 분당 600 rpm으로 교반하여 oil droplet을 형성시켜 탁도를 측정하였다.

해수에 포함된 대표성 미생물인 식물성 플랑크톤(*Bacillariophyceae*, *Dinophyceae*), 동물성 플랑크톤 (*Oithona spp*), 비브리오균 (*Vibrio parahaemolyticus*) 및 총대장균군(Total coliform), 대장균(*Escherichia coli*)의 미생물종 조성 및 정량을 실시하였다.

해수와 선박평형수 조제수에 대한 모든 시료의 분석은 Standard method와 수질공정시험법에 따라 실시하였으며 세부항목과 방법은 다음 Table 3.1에 나타내었다.

Table 3.1 Experimental methods for analysis

Parameter	Analytical methods
pH	pH meter(YSI 58 model)
Temperature	Conductivity meter
SS	유리섬유여과지법
Turbidity	Turbidity meter(HACH 2100P)
Microorganism, ABS, TPH	수질오염공정시험법

### 3.1.2 입자의 크기분포 및 제타전위

#### 입자의 크기분포 분석

선박평형수 조제수에 포함된 oil droplet 및 미생물중에 대한 입도분석을 실시하였다. 입도분석은 Figure 3.1에서 On-line particle counter를

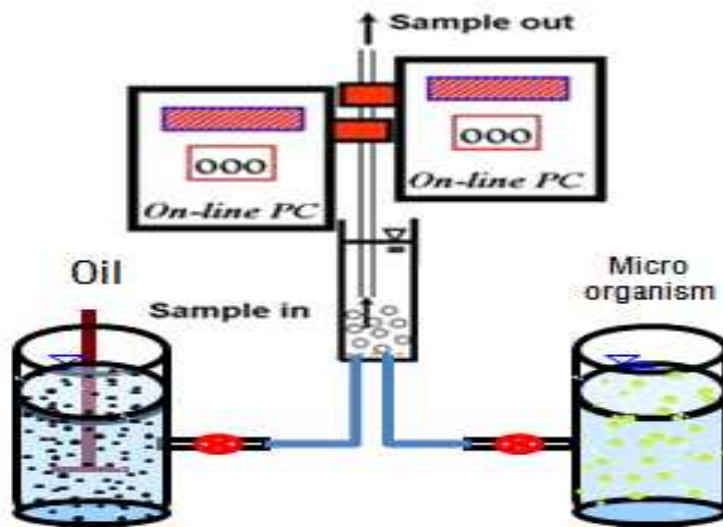


Figure 3.1 Schematic diagram of measuring particle size distribution

이용하여 oil droplet 크기특성 변화를 확인하기 위해 계면활성제인 SDS (Sodium dodecyl sulfate, 1 %, 삼구 Chemical Co., Korea) 농도범위(0, 10, 100 ppm)에 따라 크기범위를 0에서 90  $\mu\text{m}$ 로 10  $\mu\text{m}$  단위로 총 9개 범위로 정하여 입도분포를 분석하였다.

### 입자의 제타전위 측정

선박평형수 조제수내 oil droplet 및 미생물종의 제타전위를 Figure (a)의 기포 제타전위 측정을 목적으로 주로 사용되는 전기영동장치 (Electrophoresis cell, EPM)과 (b)의 입자 제타전위 측정용 제타미터 (SEPHY, France)를 사용하여 측정하였다. 조제수내 입자의 제타전위값에 계면활성제인 SDS(Sodium dodecyl sulfate, 1 %, 삼구 Chemical Co., Korea)가 미치는 영향을 분석하기 위해 1 % SDS 용액 0, 10 ppm 주입하였다. 또한 제타전위 측정시 조제수의 pH는 1에서 14까지 0.1 M의 HCl과 NaOH로 조정하였다.

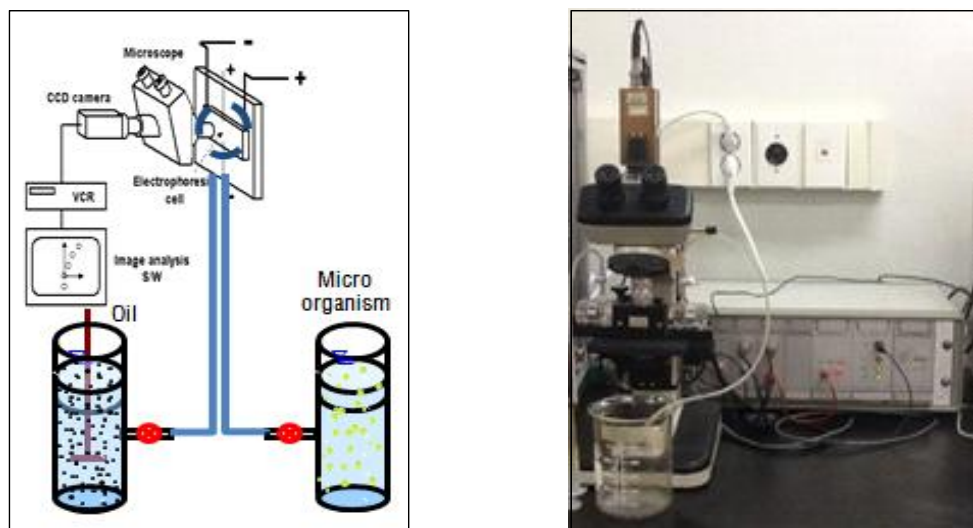


Figure 3.2 Schematic diagram of measuring Zeta potential of oil droplet and microorganism (a) and Zeta phoremeter II (b)

## 3.2 Batch test

### 3.2.1 화학제 및 기포운전

본 실험에서는 DAF공정에서 응집제 및 계면활성제 그리고 기포운전 조건에 따른 oil droplet의 제거효율을 알아보기 위해 회분식 실험을 실시하였다(Table 3.1). 제조수를 1000 ml 원형컬럼에 넣은 후 Alum 농도 및 SDS 유무에 따른 응집공정으로 부상처리할 경우, Alum주입하지 않고 SDS 유무에 따라 기포운전 조건인 압력, 회수율 변화를 줄 경우 oil droplet의 탁도제거율을 분석하였다.

Table 3.2 Experimental condition of Batch test

		Standard	Experiments
Chemical dose	Alum	30	0/10/20/30/40/50
	PAHCs, FeCl <sub>3</sub> , Alum	30	
Solution	Kaolin	20	0 / 20
	SDS (ppm)	10	0 / 10
DAF	Pressure (atm)	6	2 / 6
	Recycle ratio (%)	10	10 / 30

본 실험의 배치는 Figure 3.3과 같으며 실험은 응집, 플록형성, 부상의 순서로 이루어졌다.

**SDS주입 및 교반** : SDS 1% 용액을 각각 0, 10 ppm을 주입한 후 교반속도가 600 rpm으로 30분간 oil droplet을 형성시킨 제조수를 만든다.

**Alum주입과 급속혼화** : 제조수를 Alum 농도별로 응집제의 급속혼화를 위하여 150 rpm이 되도록 하여 20초간 교반을 실시한다. 응집제를 각각 정해놓은 주입량에 따라 신속하게 주입한다.

**플록 형성** : 2회로 나누어 5분간 60, 30 rpm으로 완속교반을 실시하여 oil droplet 플록을 형성시킨다.

**부상 처리** : 압력 6 atm, 회수율 10%로 미세기포를 발생시킨 후 약 3분 간의 부상시간 후 잔류탁도를 측정한다.

기포운전 조건만으로 SDS 주입유무에 따라 oil droplet의 탁도제거율을 측정할 경우 압력 2, 6 atm, 회수율 10, 30 %로 조건을 설정하였다.

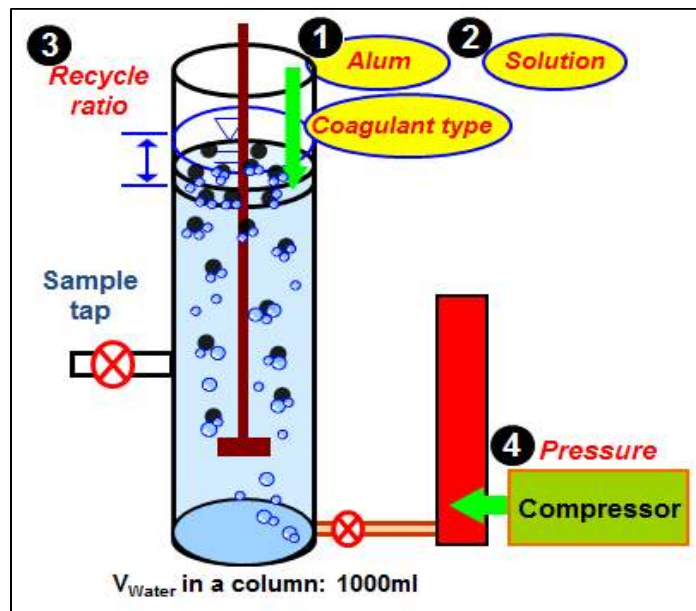


Figure 3.3 Schematic diagram of batch test

### 3.2.2 용액변화

선박평형수를 가정한 제조수에 탁질이 포함될 경우의 응집-부상에 의한 oil droplet의 탁도제거율을 분석하였다(Table 3.1). 제조수내 탁질은 Clay와 유사한 Kaolin을 약 20 NTU를 유지하도록 주입하여 Alum 30 ppm을 주입하여 응집공정(급속혼화-플록형성)을 실시하였다. 플록형성 후 압력 6 atm, 회수율 10 %로 미세기포를 발생시켜 약 3분 후 잔류탁도를 측정하였다.

### 3.2.3 응집제 종류

oil droplet이 형성된 제조수를 응집-부상으로 oil droplet의 탁도를 제거하였으며, 응집공정에서 사용된 응집제는 PAHCS, FeCl<sub>3</sub>, Alum을 각각 30 ppm을 주입하여 압력 6 atm, 회수율 10 %로 부상시켜 잔류탁도를 측정하였다(Table 3.1). 이때 SDS를 주입하지 않은 제조수를 사용하여 응집제 종류에 따른 oil droplet의 처리효율을 분석하였다.

### 3.3 Continuous test

#### 3.3.1 미생물 소독

DAF공정은 Saturator에 가압된 공기를 용해시켜 미세기포를 발생시키는 방법이다. 본 실험에서는 공기 대신 오존을 주입하였으며, 반응조의 형태는 연속식 방식으로 용량 100 L에 동해 연안 해수를 사용하여 제작하였다. 원수 공급은 상부에서 공급되며 오존기포를 발생시켜 원수에 포함된 미생물을 소독시키는 목적으로 응집공정 없이 기포운전 조건을 변화시켜 실험을 진행하였다.

Table 3.3 Experimental condition of Continuous test

	Standard	Experiments
Pressure (atm)	6	2 / 4 / 6
Time to contact	10	0 / 10 / 20 / 30
Recycle ratio (%)	20	

원수에 포함된 미생물 중은 식물성 플랑크톤은 *Bacillariophyceae*(규조류), *Dinophyceae*(외편모조류), 동물성 플랑크톤(*Oithona spp*), 비브리오장염균 (*Vibrio parahaemolyticus*) 및 총대장균군(Total coliform), 대장균(*Escherichia coli*)으로 각각의 개체수 및 군집을 분석하였다. Table 3.2에서 오존을 압력변화에 따라 용존시켜 미세기포를 발생시켰으며, 연속식 공정으로 회수율은 20 %로 동일하게 설정하였으며 기포 발생 후 잔류오존과의 접촉시간을 10 분단위로 최대 30분일 때의 오존기포에 의한 잔류 미생물의 개체수를 확인하여 소독효율을 분석하였다. 본 실험의 전체 배치는 Figure 3.4와 같다.

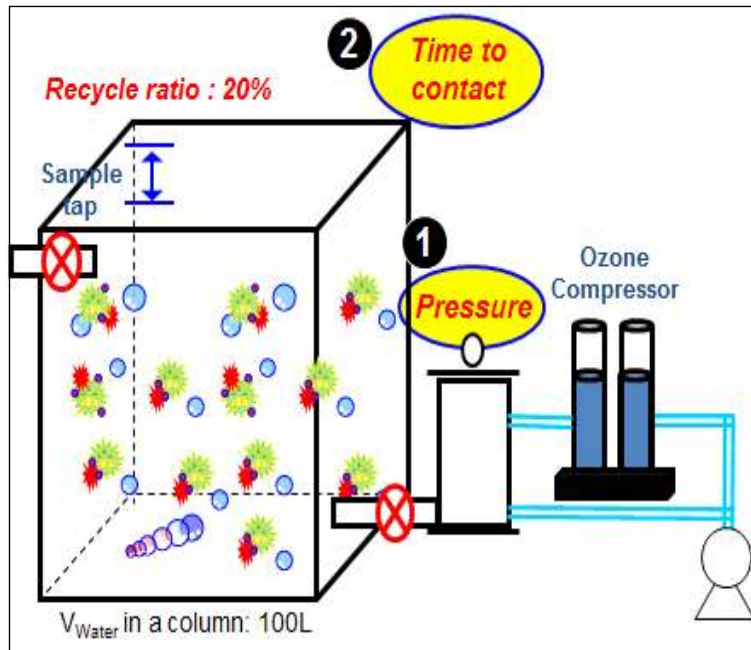


Figure 3.4 Schematic diagram of continuous test

앞 장의 실험방법에서 소개한 해수를 미리 채수하여 미생물 종별로 개체수를 확인한 결과를 오존기포 처리 후의 잔류 미생물의 개체수와 비교한 결과로 나타냈다.



### 3.4 Pilot test

#### 3.4.1 최적 운전조건을

본 연구의 적용성을 평가하기 위해 Batch 및 연속실험에서 얻은 최적 운전인자를 토대로 선박평형수 제조수에 형성된 oil droplet, 해수의 미생물, 탁도 및 부유물질(Suspended solids)을 단일공정의 Pilot plant시설에서 연속식으로 처리하기 위한 선박평형수 배출기준을 만족시키기 위하여 Table 3.3의 실험조건에 따라 응집-오존부상 공정을 통해 처리효율을 분석하였다. Pilot plant는 직사각형의 아크릴 모형탱크로 용량 500L이며 미세기포 발생기를 이용하여 기포를 발생시켰다.

Table 3.3 Experimental condition of Pilot test

Raw water	Particles	SS(mg/l) : 12.3	
		Turbidity(NTU) : 5.4	
	ABS(mg/l)	0.52	
Experiment	Chemical dose	PAHCs(ppm)	SDS 1%(ppm)
		30	10
	Flotation	Recycle ratio(%)	Pressure(atm)
		20	6
	Operation time(min)	30	
Time to contact(min)	20		

실험에서 사용된 조제수는 해수에 경질원유를 혼합한 조제수를 사용하였으며, 해수내 미생물의 종분석은 사전에 실시하여 개체수를 분석하였다. 원수용액에 포함된 실제 입자성 물질은 SS, 탁도로 설정하여 용액변화에 따른 oil droplet의 처리효율을 분석하였으며, 응집제 및 계면활성제는 oil droplet 제거실험에서 사용된 고분자 응집제인 PAHCs와 SDS를

사용하였다. Pilot 규모의 연속식 실험은 Full-scale의 DAF공정의 부상 시간인 30분을 적용했을 경우의 비교실험 결과를 알기 위해 30분 동안의 고액분리를 시켰다. 또한 처리수는 Pilot plant 바닥의 위 5 cm 지점에서 샘플링하여 oil droplet의 탁도 및 TPH를 측정하였다. 부상처리 후 오존과의 접촉시간은 약 20분으로 3.3.1 연속식 실험과 동일하게 설정하였다. 위와 같은 다양한 운전조건을 제어하면서 연속실험을 수행하였으며, pilot 실험장치의 배치도는 Figure 3.5와 같다.

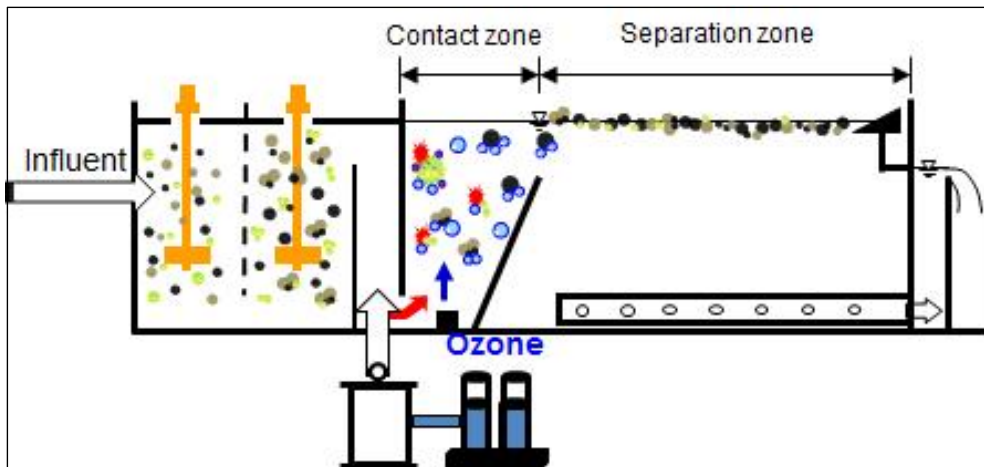


Figure 3.5 Schematic diagram of pilot test

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1 입자의 크기분포 및 제타전위

#### 4.1.1 oil droplet

선박평형수 제조수에 경질원유를 주입하여 oil droplet을 형성시킨 후 On-line particle counter를 이용하여 입자크기 및 분포 특성을 파악하였다.

oil droplet은 해수의 난류에너지에 의해 Free oil 형태의 유막이 미세한 크기로 분해되며 이때 경질원유에 포함된 방향족 화합물, 레진, 아스팔트과 같은 성분들에 의해 Oil in water 형태로 섞이면서 에멀전 상태의 안정적인 Parcel로 분산된다고 2장에서 언급하였다.

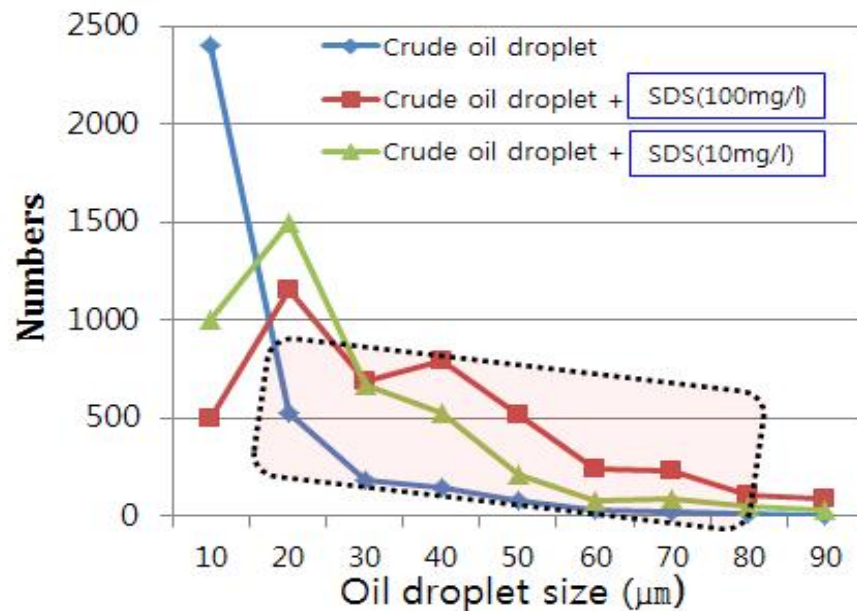


Figure 4.1 Oil droplet size distribution according to SDS dose

Figure 4.1에서 자연 상태의 해수와 가장 가까운 형태의 oil droplet이 형성될 경우의 크기범위별 입자의 분포는 약 80% 이상의 oil droplet이 10  $\mu\text{m}$  이하로 나타났다. 반면에 oil droplet의 크기변화에 인위적으로 주입된 계면활성제인 SDS가 미치는 영향을 확인한 결과 계면활성제의 양이 늘어날수록 oil droplet의 수중에서 잔류되는 양이 계속해서 증가하였고, 크기 및 탁도 또한 증가되는 경향을 나타냈다.

Table 4.1 Characteristics of oil droplet

SDS injection (mg/l)	0	10	100
Average size ( $\mu\text{m}$ )	12.1	21.4	30.3
Volume( $\text{cm}^3$ )	$7.4 \times 10^{-9}$	$4.1 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-7}$

특히 계면활성제가 주입되지 않는 경우와 비교해볼 때 oil droplet의 분포의 차이는 Table 4.1의 평균크기에서 알 수 있었는데, 특히 계면활성제 유무가 oil droplet의 평균크기를 약 2 배 정도 확대시키는 효과가 있었다. 또한 입도분포 특성에서 최초 계면활성제가 없는 oil droplet들의 경우 계면활성제 10 ppm에 의해 10  $\mu\text{m}$  이하의 oil droplet들의 약 60 % 상당하는 양이 20 - 30  $\mu\text{m}$  크기범위로 이동했으며 계면활성제 100 ppm 주입시 약 80 %에 가까운 양이 20-40  $\mu\text{m}$  단위의 크기범위로 커지는 경향을 보였다. 위와 같이 oil droplet이 계면활성제에 의해 전체적인 크기분포 특성이 균일화되는 현상이 나타난 원인은 계면활성제에 의해 oil droplet 표면이 순간적으로 무너지면서 표면장력이 낮아지게 되면서 동시에 난류에너지에 의해 oil droplet간의 잦은 충돌을 일으킴으로써 융합반응이 일어나 플록을 형성했기 때문이라고 판단된다(Figure 4.2).

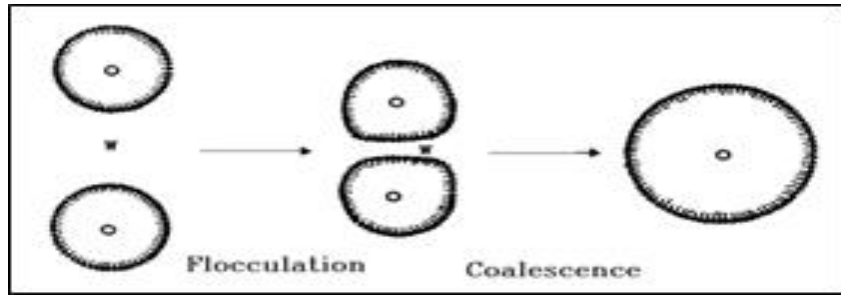


Figure 4.2 Coalescence of oil droplets by collision

해수내 oil droplet의 제타전위의 전반적인 경향은 pH가 커질수록 전위가 점점 낮아지는 경향을 나타낸다(Figure 4.3).

oil droplet이 SDS가 주입되지 않을 경우는 pH 4 이하에서는 등전점에 가까운 값을 나타내는 반면 SDS가 주입될 경우는 10 ppm, 100 ppm에서 pH 전체범위(1 - 14)에서 oil droplet의 표면전위가 음의 전하를 나타내며 제타전위의 절대치 폭은 SDS양이 증가할 수 록 점점 높아지는 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한 원수의 pH 범위 약 7.5 - 8.5에서 oil droplet은 형성시킨 후 음의 전하를 유지하였다.

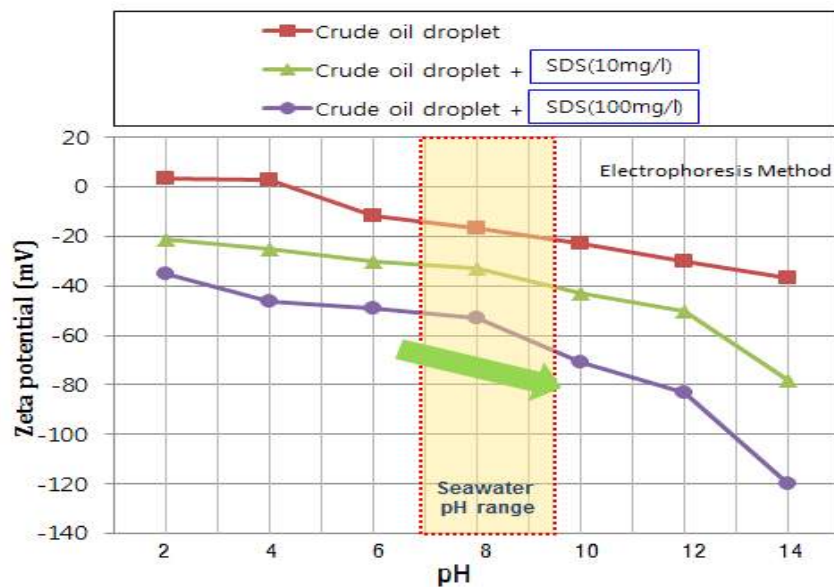


Figure 4.3 Zeta potential of oil droplet according to SDS dose



대장균(*Escherichia coli*)로 나타났다. Figure 4.5의 선박평형수 배출규제에 포함된 미생물 중 동식물성 플랑크톤은 50  $\mu\text{m}$  이상은 전처리 공정(여과)에서 유입되지 않고 다시 해수로 보내지는데 반해 10-50  $\mu\text{m}$  크기의 플랑크톤은 실제로 크기분포가 명확하지 않았던 관계로 특성을 파악할 필요가 있다.

Organism	Regulation of discharge ballast water
Phytoplankton/zooplankton $\geq$ 50 $\mu\text{m}$	<10 viable organisms per $\text{m}^3$
Phytoplankton/zooplankton 10-50 $\mu\text{m}$	<10 viable organisms per mL
Toxicogenic <i>Vibrio cholera</i> (O1 and O139)	<1 cfu* per 100 mL
<i>Escherichia coli</i>	<250 cfu* per 100 mL
<i>Intestinal enterococci</i>	<100 cfu* per 100 mL
* cfu = colony forming unit	
(Efi Tsolaki et al, 2009)	

Figure 4.5 Regulation of discharge ballast water at IMO

따라서 미세 동식물성 플랑크톤을 On-line particle counter를 이용하여 크기분포 특성을 나타낸 결과 20에서 30  $\mu\text{m}$  범위에서 대부분의 동식물성 플랑크톤이 존재하였으며 이는 Maruo(1972)가 조사한 해양플랑크톤들 중 수 십  $\mu\text{m}$ 의 크기를 가지는 미생물의 크기와 유사하였다. 반면에 병원성 세균인 비브리오 장염균과 대장균은 5  $\mu\text{m}$  이하로 나타났으며, 각각의 최소 크기는 약 0.5 - 1  $\mu\text{m}$ 로 나타났다.

미생물의 제타전위는 pH가 상승하고 SDS주입량이 많아질수록 제타전위가 낮아지는 경향을 나타냈다. 특히 식물성 플랑크톤은 인지질층

(Phosphatide)이 두껍게 둘러싸여 표면이 극성으로 음의 전하를 띤 친수성이기 때문에 상대적으로 제타전위의 절대치 폭이 더 높게 나타났다고 판단된다.



## 4.2 Batch test

### 4.2.1 화학제 및 기포운전 조건의 영향

선박평형수 제조수에 oil droplet이 형성될 경우의 응집-부상 운전시 화학약품(응집제 및 계면활성제) 및 기포운전 조건에 따른 처리효율 실험결과이다.

oil droplet 형성시 SDS 주입유무에 따른 응집-부상처리시 Alum농도를 0, 10, 20, 30, 40, 50 ppm로 주입하여 oil droplet의 탁도제거율을 Figure 4.6에서 비교, 분석하였다. 먼저 SDS 주입하지 않고 형성시킨 oil droplet은 Alum농도가 40 ppm으로 응집했을 때 가장 높은 탁도제거율을 보였지만 50 ppm에서 다시 낮아져 40 ppm의 Alum농도가 최적 처리효율을 나타냈다. 하지만 탁도제거율이 80 %밖에 미치지 못해 최적이라고 판단할 수 없었다. 반면에 SDS가 주입되었을 때 Alum농도별로 유사한 탁도제거율 경향을 나타냈지만 40 ppm에서 SDS를 주입하지 않았을 때 보다 약 10 % 높은 탁도제거율을 보였다. 위와 같은 결과가 나타난 원인은 3.1.1장의 oil droplet 형성시 SDS 주입 후 플록형성 공정에서 전체적으로 크기가 커졌기 때문으로 판단할 수 있다. 즉 SDS를 주입하지 않았을 때 10  $\mu\text{m}$  이하의 oil droplet들이 Alum에 의한 플록형성이 되었겠지만 6 atm의 미세기포(약 30  $\mu\text{m}$ )로 효과적으로 고액분리가 되기에는 크기가 작았기 때문으로 판단된다.

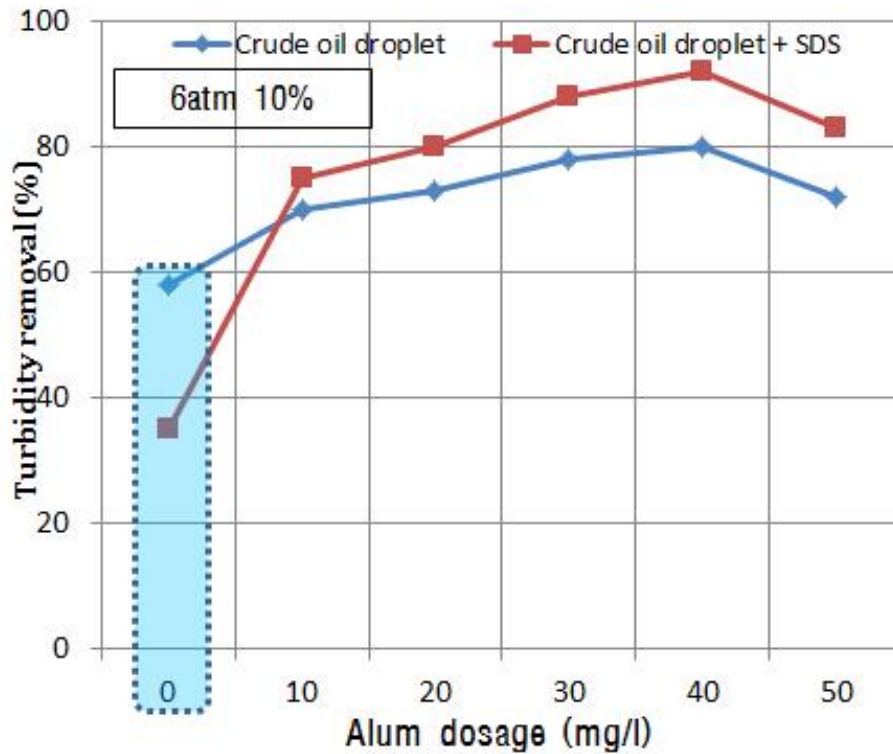


Figure 4.6 Crude oil droplet removal at chemical condition

그리고 위 결과는 2.3.2장에서 설명한 Reay and Ratchiff(1973)에 의한 oil droplet과 기포간의 충돌효율은 oil droplet의 크기가 크며, 기포가 작거나 비슷할 때 잘 일어난다는 이론을 증명하고 있다. 또한 Alum이 주입되지 않았을 때 미세기포만으로 고액분리를 시킬 경우에 SDS의 주입이 훨씬 낮은 탁도제거율을 나타냈다. 이는 마찬가지로 oil droplet과 기포의 충돌효율은 응집제를 투여함으로써 입자표면이 반대되는 양의 전하를 발생시켜 음의 전하로 안정된 상태인 oil droplet 표면을 불안정화시켜 전기적 반발력을 낮추는 응집의 원리가 전제되어야 한다는 점을 의미한다 (Tambo, 1995).

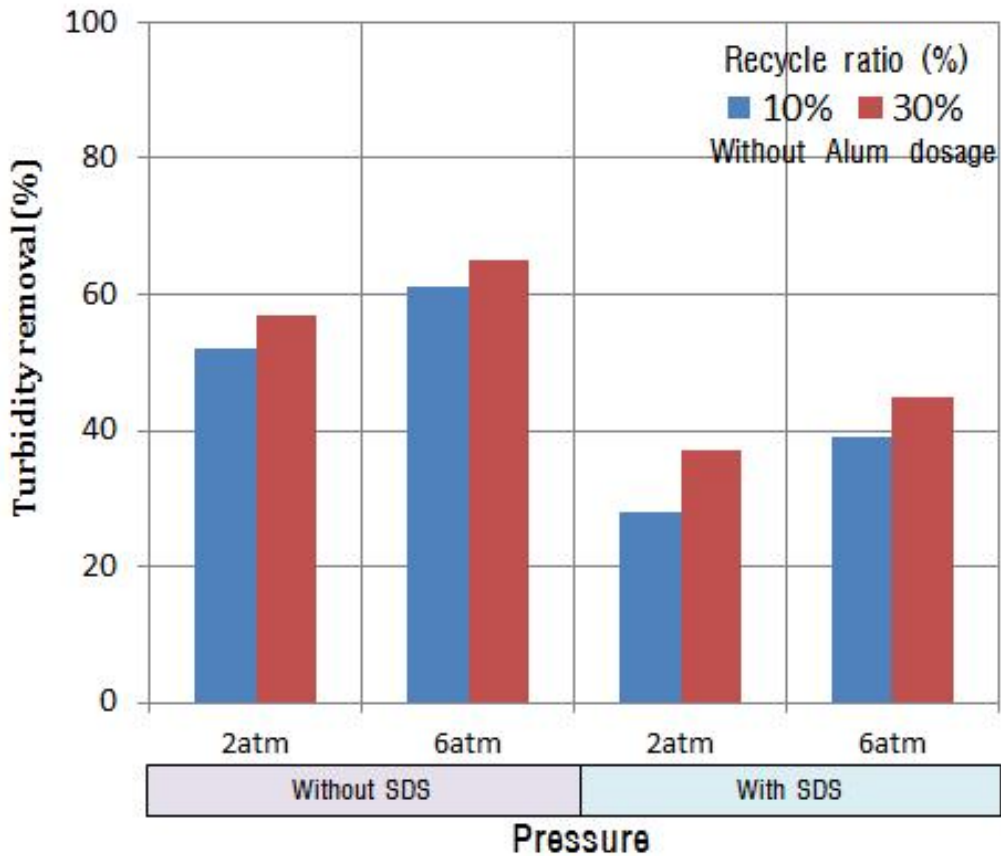


Figure 4.7 Crude oil droplet removal at operating condition

앞서 설명했던 응집의 원리에서 수중의 입자를 응집, 플록형성시 응집제의 역할이 중요하다. DAF공정에서 운전조건(압력, 회수율)에 따른 oil droplet의 탁도제거율을 SDS 유무에 따라 Alum을 주입하지 않은 조건에서 비교, 분석한 결과를 Figure 4.7에 나타내었다. 압력과 회수율이 높을수록 기포크기가 작아지고 발생량이 많아지는 관계로 탁도제거율이 높아졌다. 하지만 SDS를 주입하지 않았을 때 6 atm, 30 %의 기포 운전조건에서 60 %의 oil droplet의 처리효율이 나타난 반면, SDS가 포함될 경우 처리효율이 40 % 이하로 매우 낮았다. 이는 음이온계면활성에 의해 oil droplet의 표면전위가 음의 전하로 안정된 분산상태이므로 음의 전하를 띠는 미세기포할 수 없었기 때문으로 판단된다.

#### 4.2.2 용액 변화의 영향

선박평형수에 Clay 등의 탁질이 존재한다는 원수용액에 Kaolin을 주입하여 응집-부상처리시 oil droplet의 탁도제거율을 SDS 유무에 따라 동일한 응집제 농도 및 기포운전 조건에서 결과를 비교, 분석하였다.



Figure 4.8 Crude oil droplet removal at solution influence

원수용액에 탁질이 포함될 경우 SDS를 주입하지 않은 상태의 oil droplet은 90 %에 가까운 탁도제거율을 보였다. 이는 Kaolin이 Alum에 의해 양의 전하를 띤 금속염에 의해 플록이 형성되면서 oil droplet을 부착시킨 상태에서 분리되기 때문인 것으로 판단된다. Figure 4.8의 결과에서 위와 같은 분석을 증명하는 결과로서 Kaolin을 주입하지 않고 응집, 부상시킬 경우에 Alum에 의한 oil droplet 플록을 처리하더라도 미세기포로 처리

에는 한계가 나타난 점은 더욱 미세한 oil droplet이 잔류하기 때문이다. 반면에 SDS주입할 경우 Kaolin을 넣을 경우 가장 높은 탁도제거율을 나타낸 원인은 계면활성제에 의해 oil droplet의 플록이 미세기포로 제거될 정도로 커졌기 때문이며 또한 Kaolin에 의해 형성된 플록이 10  $\mu\text{m}$  이하의 미세한 oil droplet까지 제거시키는 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다.

#### 4.2.3 응집제 종류에 따른 영향

화학응집제를 PAHCs,  $\text{FeCl}_3$ , Alum를 사용하여 동일한 주입량 30 ppm, 기포운전 조건 (압력 : 6 atm, 회수율 : 10 %)으로 oil droplet의 탁도제거율 결과를 Figure 4.9에서 비교하였다.

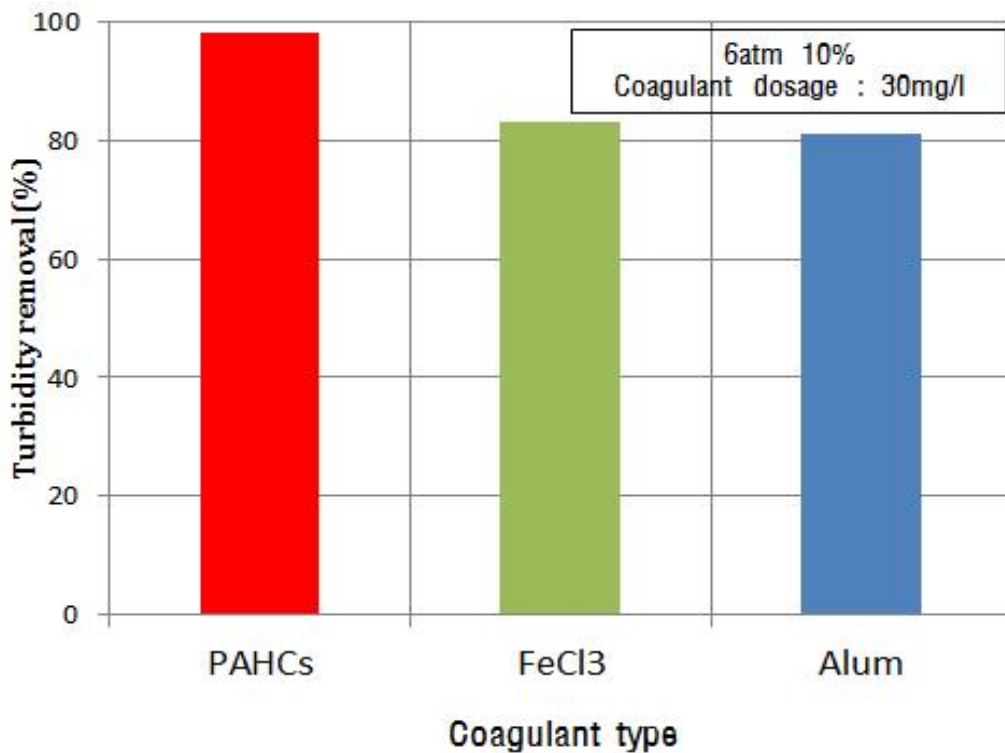


Figure 4.9 Crude oil droplet removal at coagulant type

응집제 종류별 탁도제거율은 PAHCs,  $\text{FeCl}_3$ , Alum 순으로 나타났으며,

PAHCs의 경우 거의 100 %에 가까운 oil droplet을 처리효율을 나타냈다. 반면에  $\text{FeCl}_3$ , Alum은 약 80 %의 탁도제거율을 나타냈다. 이는 PAHCs는 고분자응집제로서 Healy, T. W (1962)에 따르면 응집공정의 플록형성 과정에서 입자간의 상호 결합을 강화시키는 가교작용의 역할을 담당하는 고분자 성분이 포함되어 있는 관계로 oil droplet에 대한 탁도제거율이 높게 나타났다. 반면에 양의 전하의 금속염(Alum,  $\text{FeCl}_3$ )의 경우 안정된 분산 상태로 수중에 존재하는 음전하를 띤 oil droplet 표면의 전기적 반발력을 약화시키는 작용만 가능한 관계로 높은 충돌효율을 기대할 수 없었기 때문이라고 판단된다.

따라서 앞장에서 설명했던 플록의 크게 만드는 계면활성제 성분(Tween-80)을 응집보조제로서 사용하는 방안을 강구할 필요가 있다고 판단된다. Figure 4.10에서 A.I. Zouboulis(2000)는 DAF공정에서 Tween-80라는 계면활성제가 용액 내에서 입자 및 콜로이드 성분을 둘러싸서 회합체를 형성시키는 성질을 이용하여 oil droplet을 처리한 경우이다.

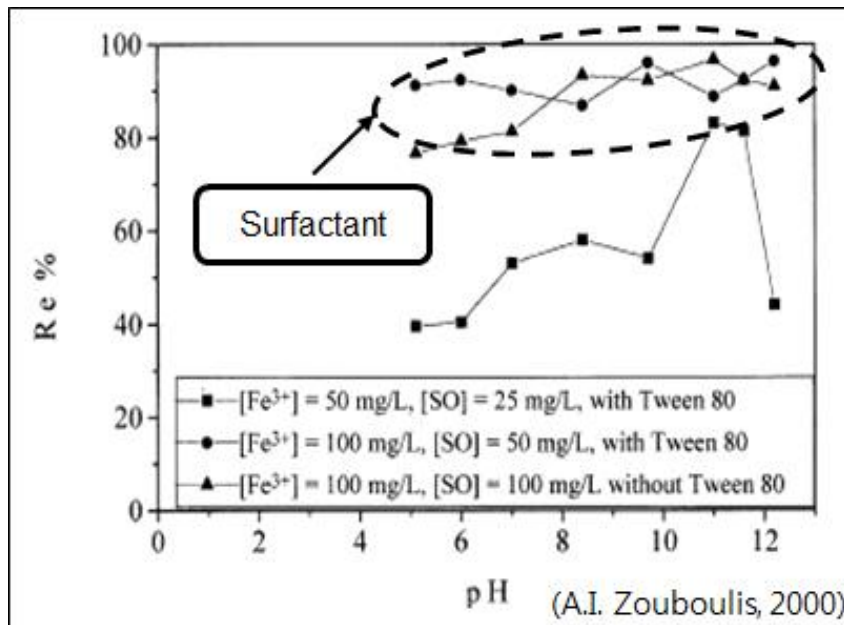


Figure 4.10 Crude oil droplet removal with coagulant aid by Tween-80 at DAF process

## 4.3 Continuous test

### 4.3.1 미생물 소독효율

선박평형수 해수에 포함된 식물성 플랑크톤(*Bacillariophyceae*, *Dinophyceae*), 동물성 플랑크톤 (*Oithona spp*)을 오존기포에 의한 소독효율을 Figure 4.11에 비교, 분석하였다.

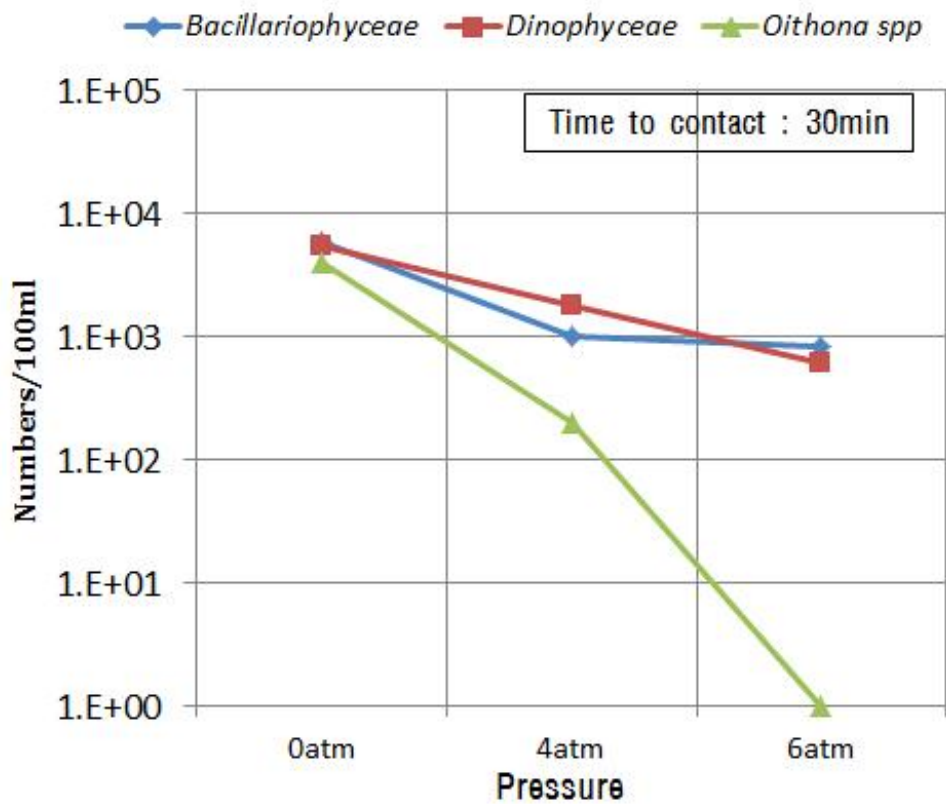


Figure 4.11 Phytoplankton & Zooplankton disinfection according to pressure

오존은 압력변화에 따라 수중에 용해율이 달라지는데 압력이 높아질수록 소독효율이 높아져 잔류미생물이 개체수가 낮았다. 동식물성 플랑크톤

의 소독효율을 비교한 결과, 식물성 플랑크톤인 *Bacillariophyceae*, *Dinophyceae*는 6 atm에서 잔류 개체수가 나타난 반면, 동물성 플랑크톤인 *Oithona spp*은 개체수가 검출되지 않았다. 이는 미생물의 세포구조 특성과 연관되는 경우로서 일반적으로 오존은 수중에서 Hydroxyl free radical이라는 산화력이 뛰어난 유리기로 자연 분해되어 세포막을 공격함으로써 미생물을 구조적으로 파괴시키고 세포막 표면의 불포화 지방산의 2중 결합의 분열시켜 세포내 핵산, 지질을 공격함으로써 미생물을 불활성화시키는 원리에서 비롯된다. 따라서 미생물의 세포를 둘러싼 층이 두터울 경우에는 소독효율이 떨어질 수밖에 없는데 식물성 플랑크톤의 세포벽에는 지질층이 두텁게 둘러싸고 있기 때문에 상대적으로 세포막만 존재하는 동물성 플랑크톤보다 오존에 의한 소독을 잘 견딜 수 있는 것으로 판단된다(金子光美, 1997).

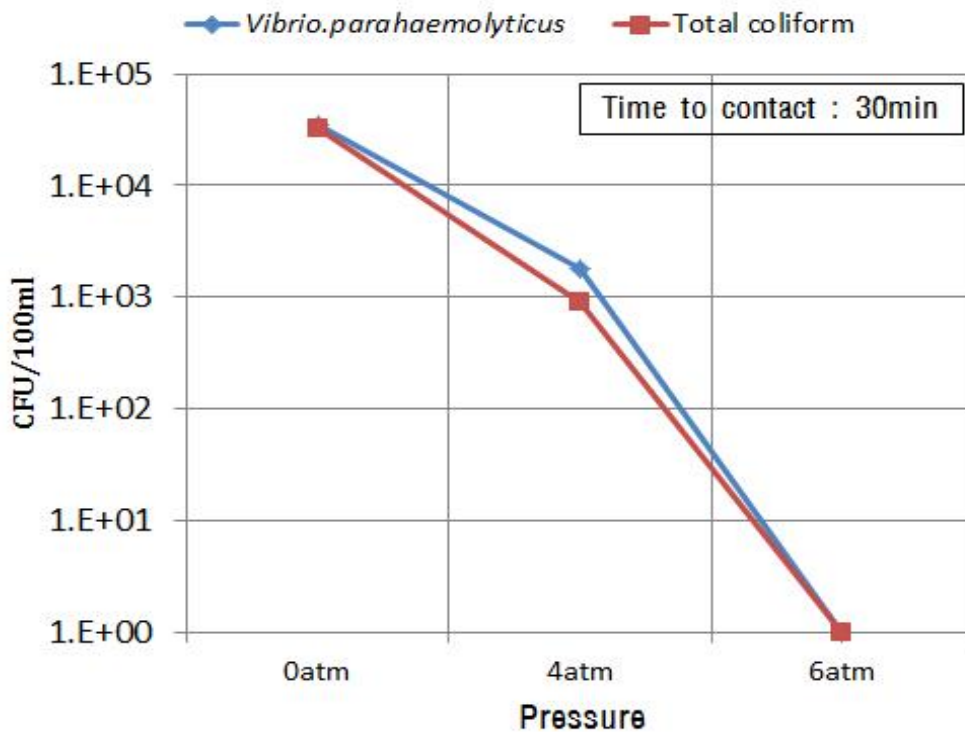


Figure 4.12 Bacteria disinfection according to pressure



Figure 4.12에 오존기포에 의한 *Vibrio parahaemolyticus* 및 Total coliform의 소독효율에 따른 잔류 균집수를 비교하여 나타냈다.

병원성 박테리아는 오존기포에 의한 소독으로 잔류 균집(CFU)이 거의 검출되지 않았다. 비브리오 장염균, 대장균군은 6 atm의 압력으로 오존을 용해시켜 부상시킬 경우 100 % 제거되었다.

위와 같은 결과에 따라 미생물의 오존기포에 의한 소독효율은 압력에 따라 잔류개체수가 줄어드는 경향을 나타냈지만 식물성 플랑크톤에 대한 오존기포의 운전조건은 6 atm 이상으로 오존을 용해시켜야 하며, 부상처리 후 잔류오존 농도에 따라 접촉시간을 높일 필요가 있다고 판단된다.

오존의 압력별 수중 용해율은 압력이 커질수록 기포크기가 작아지고 발생량이 많아지기 때문에 Table 4.2과 같이 압력에 따른 잔류오존농도는 증가하였다.

Table 4.2 Residual ozone concentration according to pressure

Pressure (atm)	2	3	4
Residual ozone concentration (mg/l)	0.5	1.05	1.87
Bubble size ( $\mu\text{m}$ )	71.3	42.6	38.5

金子光美(1997)의 오존에 의한 미생물의 불활성화율의 결과에 따르면 Total coliform 및 *Escherichia coli* 는 잔류오존이 5 mg/l이며 접촉시간이 20분일 때 99%의 소독효율을 보였는데, Figure 4.11의 실험결과에서 6 atm의 잔류오존농도가 3.2 mg/l에서 20 분간의 접촉시간으로 잔류 세균이 검출되지 않았던 결과와 비교한 경우와 차이를 보였다. 위와 같은 결과를

나타내는 원인은 Kim(2010)에 의해 오존의 소독을 뿐 만 아니라 6 atm의 미세기포가 수표면에서 파열되어 생성된 에너지인 전단 변형력(Shear stress)에 의한 효과가 더해졌기 때문이라고 판단할 수 있다. 기포 파열(Bubble bursting)에 의한 전단 변형력은 압력 상승에 따른 미세기포 크기가 작아질수록 상승하는 원리이기 때문이다(Figure 4.12).

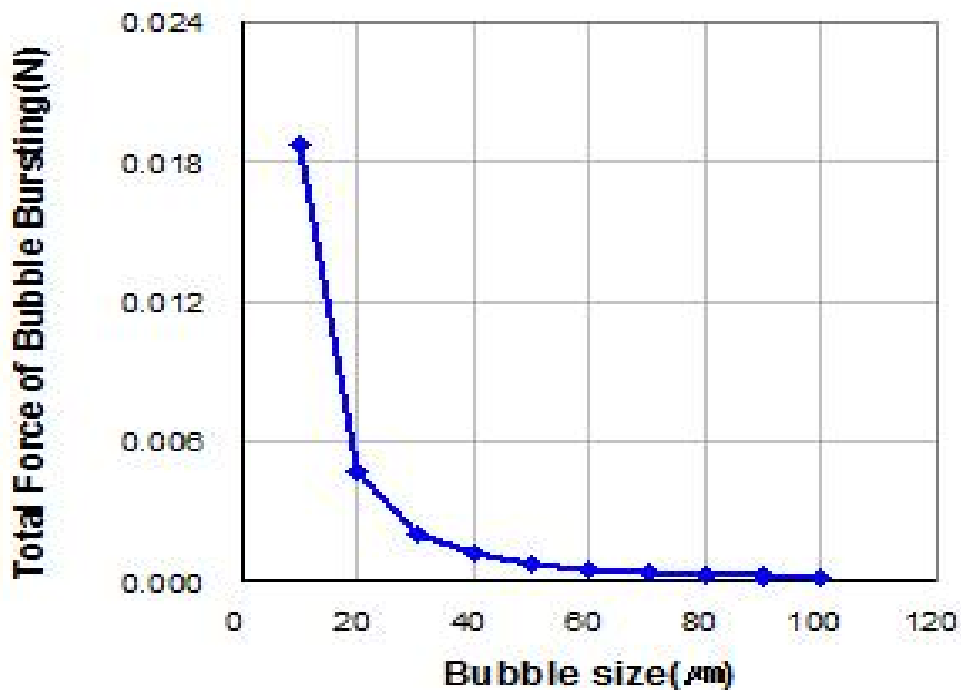


Figure 4.13 Bubble bursting according to bubble size (Kim, 2010)

그리고 앞서 언급했던 오존과 병원성 세균간의 적정 접촉시간은 Figure 4.12에서 약 20분으로 나타났으며 이는 Soeby, M. D(1982)의 용존 오존에 의한 미생물 불활성화 실험에서 적용된 접촉시간이 18분에 유사한 결과였다. 또한 일반적인 full-scale의 DAF공정에서 부상 후 고액분리 시간이 평균 30분이라는 점을 고려하였을 때 오존을 이용한 DAF공정으로 미생물에

대한 소독효율을 높일 수 있을 것으로 판단된다.

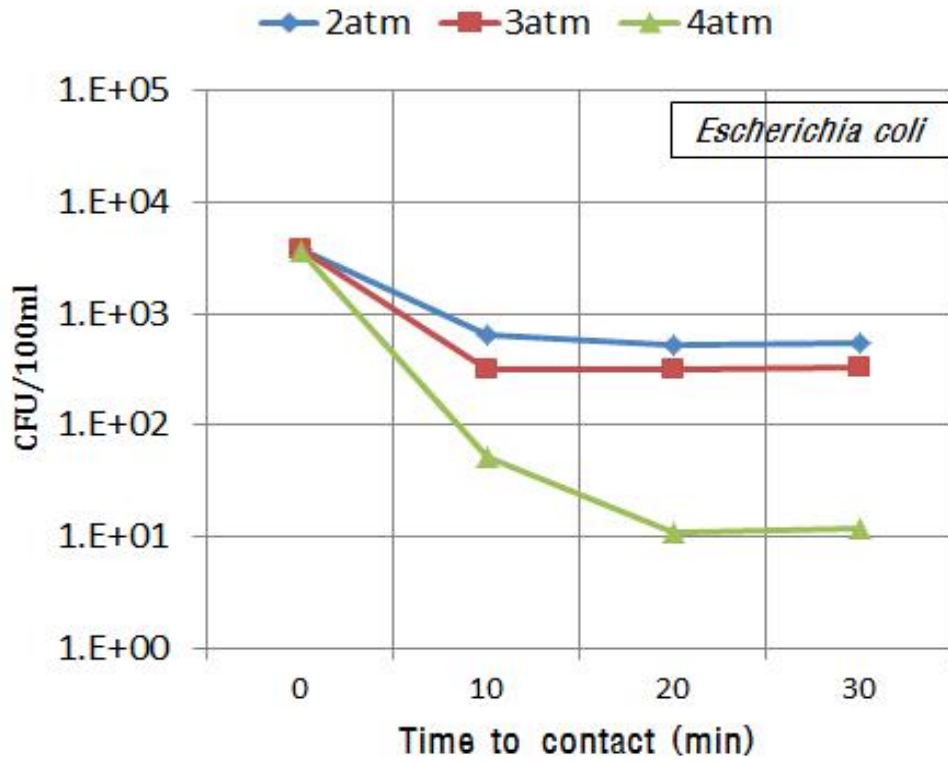


Figure 4.14 Bacteria disinfection according to time to contact

## 4.4 Pilot test

### 4.4.1 oil droplet

선박평형수에 oil droplet을 형성시킨 조제수를 이용한 4.2장의 화학제 (SDS, PAHCs) 및 기포운전(6 atm, 20 %) 그리고 탁질 (SS, Turbidity)의 최적인 조건에 따라 오존기포를 이용한 DOF(Dissolved ozone flotation) 공정으로 탁도 및 TPH(Total petroleum hydrocarbon, 석유계 총탄화수소)를 측정하고 소독효율 결과를 Figure 4.14에 비교하였다.

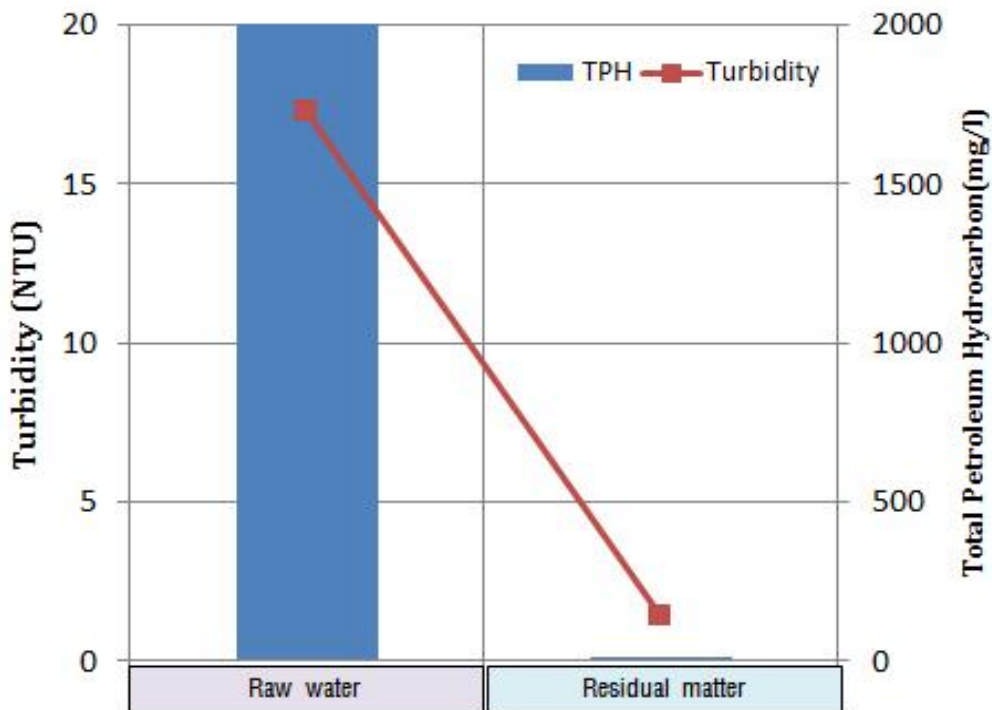


Figure 4.15 Crude oil droplet removal using DOF process

탁도제거율이 95 %로 현저히 높아질 경우 원수내 유분함량인 잔류 TPH는 약 2000 ppm에서 15ppm 이하로 낮아져 선박평형수 배출기준을 만족하는 결과를 나타냈다.

#### 4.4.2 미생물

선박평형수 해수에 포함된 미생물을 DOF공정의 Pilot plant에서 4.3장의 연속식 실험에 적용된 부상체류 시간(10 분)조건에서 Full-scale의 DAF공정과 동일하게 30 분 운전할 경우 추가적인 오존과 미생물간의 접촉시간을 적용하지 않더라도 선박평형수 배출허용기준에 해당하는 잔류 미생물(해양 플랑크톤 및 병원성 세균) 개체수를 만족하였으며, 접촉시간이 추가될 경우 잔류 미생물이 거의 검출되지 않는 결과를 도출하였다.

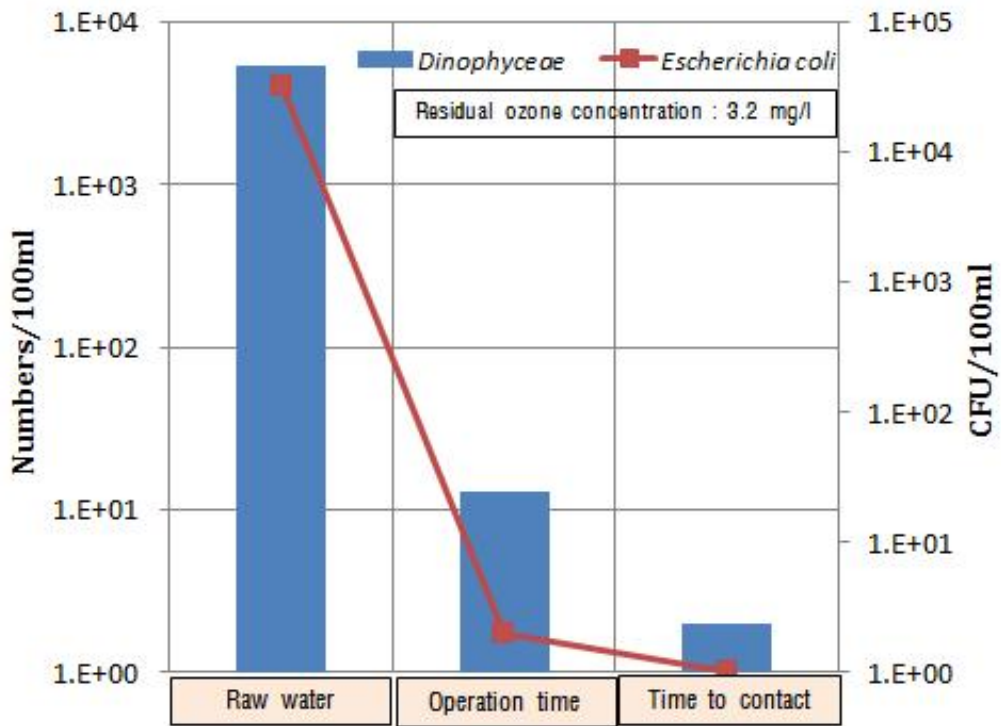


Figure 4.16 Micro organism disinfection using DOF process

## 5. 결 론

본 연구에서는 선박평형수 배출기준을 만족시키기 위해 처리대상물질인 oil droplet 및 동식물플랑크톤, 병원성 세균을 처리하기 위한 최적효율의 공정을 개발하기 위한 연구를 수행하였다. 기존 선박평형수 처리공정(침전-여과-소독)으로는 처리대상 물질을 효과적으로 제거하기 어려우며 무엇보다 oil droplet 및 미생물종이 수중에 부유상태로 존재한다는 점에서 기포를 이용한 부상처리 및 소독효과를 동시에 가능한 단일공정의 개발이 필요하다고 판단되었다.

따라서 DOF(Dissolved ozone flotation : 용존오존부상)공정은 기존의 DAF공정을 활용하여 공기 대신 오존을 saturator에 주입하여 용해시켜 부상시킴으로써 부상과 오존에 의한 산화를 하나의 공간에서 동시에 일어나도록 하는 효과적인 공법이다. 또한 압력제어에 따라 오존의 용해율을 증가시켜 수중에서 짧은 접촉시간으로 효과적인 소독효과를 가져올 수 있다.

따라서 본 연구에서는 선박평형수 배출기준에 명시된 처리대상물질의 크기 및 제타전위 특성을 파악하고, DAF 및 DOF공정을 이용한 미세기포 및 오존기포에 의한 oil droplet 및 미생물 제거효율을 검증하였고, 최적의 운전조건을 도출하였다. 또한 이를 바탕으로 미세기포를 이용한 단일공정으로 선박평형수 배출기준의 적합성 여부에 대한 적용가능성을 평가하였다. 위 연구내용들에 대한 결론은 다음과 같다.

### 1. 선박평형수 오염물질의 특성분석

본 연구에서는 선박평형수에 포함된 oil droplet, 동식물성 플랑크톤, 병원성 세균의 크기 및 제타전위 특성을 분석하여 수중에 존재하는 부유

물질 처리에 가장 효과적인 공정을 개발하고자 하였다.

(1) oil droplet의 크기 및 제타전위의 특성을 분석한 결과, oil droplet의 형성은 원유 자체 및 해수에 잔류된 계면활성제 성분으로 인해 에멀전의 oil droplet이 안정화되어 분산상태로 존재하게 된다. 이때 oil droplet의 크기는 약 80 % 이상이 10  $\mu\text{m}$  이하이지만 계면활성제인 SDS를 주입할 경우 농도가 증가할 수 록 oil droplet의 잔류량, 탁도, 크기가 증가되는 경향을 나타내었다. oil droplet의 평균크기는 SDS 10 ppm에서 SDS를 주입하지 않았을 때 보다 약 2배 커졌으며 또한, 크기분포가 균일화되어 나타났다. 이는 계면활성제가 주입되지 않았을 때 10  $\mu\text{m}$  이하였던 미세한 oil droplet들이 SDS에 의해 적게는 약 50 % 많게는 약 80 %가 20  $\mu\text{m}$  이상으로 크기변화가 일어났기 때문에 위와 같은 크기분포 특성이 도출되었다고 판단되어진다. 수중 oil droplet의 표면전위는 pH가 커질수록 제타전위가 낮아지는데 계면활성제가 포함될 경우 더욱 낮아지는 경향을 나타냈다. 이때 해수의 pH 약 8 - 8.5 범위에서 oil droplet의 제타전위는 음의 전하를 유지했다.

2) 동해연안에서 채수한 해수내 미생물은 총 6종이며 크게 플랑크톤과 세균으로 분류할 수 있다. 플랑크톤은 동물성 및 식물성 플랑크톤으로 분류하여 크기는 약 20 - 30  $\mu\text{m}$ 로 나타났다. 반면에 병원성 세균은 비브리오 장염균과 대장균이 존재하며 2 종 모두 크기가 약 5  $\mu\text{m}$  이하로 나타났다. 미생물의 제타전위는 pH가 커질수록 계면활성제 주입량이 늘어날 수 록 낮아지는 경향을 보였으며, 해수의 pH에서 제타전위는 음의 전하값을 유지했다.

## 2. 미세기포를 이용한 oil droplet의 제거특성 평가

oil droplet의 특성에 따른 응집 및 기포운전, 원수용액의 변화 등의 다양한 운전조건의 변화에 따라 탁도제거 효율을 분석하여 oil droplet 제거를 위한 최적의 DAF공정 운전인자를 파악하였다.

(1) 응집제 및 계면활성제 주입에 따른 oil droplet의 탁도제거율은 응집제량이 많을수록, 압력이 높을수록, 회수율이 높을수록 높아졌다. 하지만 응집제의 유무가 oil droplet의 제거효율에 영향을 미치지만, 보다 높은 제거효율을 도출하기 위한 방안은 계면활성제에 의한 응집공정에서 oil droplet의 크기변화를 통해 효과적으로 제거가능하다는 점을 확인 할 수 있었다.

(2) 원수용액인 제조수에 탁질을 주입할 경우 oil droplet의 처리효율이 가장 높았는데 이는 탁질이 응집제에 의해 플록으로 커져 미세한 oil droplet이 플록 사이에 부착되어 부상하였기 때문이다. 따라서 실제 선박 평형수내 존재하는 Clay와 같은 입자성 물질은 oil droplet을 효과적으로 제거할 뿐 만 아니라 배출기준 대상물질로서 함께 부상처리가 가능하므로 친환경적으로 oil droplet을 제거하기 위한 필요충분조건이라고 할 수 있다.

## 3. 오존 미세기포를 이용한 미생물의 소독효율 평가

오존은 주입하여 발생시킨 오존기포는 산화작용을 통해 동식물성 플랑크톤 및 병원성 세균을 불활성화시켜 잔류 미생물을 검출시키지 않는 관계로 DOF공정이 선박평형수 배출기준을 만족시키는 공정으로 적용가능성을 확인할 수 있었다. 또한 오존은 압력이 커질수록 기포크기가 작고 발생량이 많아지며 수중 용해율이 높아지는 관계로 높은 잔류오존농도를



얻을 수 있었다. 오존기포의 발생은 오존의 소독율뿐 만 아니라 기포과열에 의한 소독효과가 더해져 잔류미생물을 검출되지 않는 수준까지 가능하게 하였다. 또한 연속식 실험에서 오존기포의 미생물과의 적정 접촉시간이 20분으로 나타난 관계로 향후 Full-scale의 DAF공정 적용시 부상시간 30분 조건으로 미생물 소독공정에 적용이 가능하다고 판단된다.

#### 4. DOF공정 이용한 선박평형수 처리효율 평가

선박평형수에 포함된 oil droplet(TPH), 입자성 물질, 미생물은 DOF 단일공정으로 처리가 가능하였다. 특히 새로이 적용된 IMO협약에 따라 지정된 TPH(석유계총탄화수소)의 배출기준을 미세기포를 이용한 oil droplet의 제거로 만족시킬 수 있었으며, 미생물의 소독은 DOF공정에서 부상시간 30분으로 IMO 배출기준인 개체수 10 이하가 가능하며, 향후 Full-scale의 DAF시설에 적용가능성을 검증할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

권정원 (2011) 양의 기포를 이용한 자연수계의 부유입자 제거, 서울대학교 석사학위논문

김경민, 서영훈, 신주옥, 이혜영, 정인실, 조은희, 하영미 역 (2005) 미생물학, 라이프사이언스

김광수 (2005) 밸러스트수 국제협약 수용을 위한 입법화 방안, 해양환경안전학회, 11(2), pp. 83-96.

김은찬, 정노택, 최진우, 노준혁. (2004). 밸러스트수 관리 국제협약 제정과 처리기술 개발, 한국해양공학회, 131-137.

김종규, 설동관, 류청로. (2000). 해상유출유의 분산모델링에 대한 응집효과, 한국해양공학회지 14(2), 44-52

김충일 (2004) 플록의 성질이 후속공정에 미치는 영향, 서울대학교 석사학위논문

김충일 (2010) 기포의 잠재적인 에너지에 대한 고찰과 소독 및 유류세척 공정에서의 적용, 서울대학교 박사학위논문

김하룡 (2007) DAF 공정에서 적정 응집 방법의 선택, 서울대학교 석사학위논문

독고석, 곽동희, 김영환 (2004). DAF에서 기포의 크기제어 및 영향분석, 상하수도학회지, 대한상하수도학회, 18(2), 235-241.

박용호 (2003) 용존공기부상공정에서 압력의 영향, 서울대학교 석사학위 논문

민충식 (2011) 적조생물이 역삼투법 해수담수화 정밀여과 공정의 효율에 미치는 영향, 경남대학교 석사학위논문

성기준, 이석모 (2008) 유류오염지역의 생태복원, 대한환경공학회 특집, 121-127

송무석, 배혜리 (2009) 밸러스트수 활용을 통한 담수수출 기반에 관한 연구, 한국해양환경공학회, pp. 46-51.

송원철 (2008) 용존오존부상법에서 오존의 농도변화가 정수처리 변수에 미치는 효과와 최적 오존주입농도의 도출, 울산대학교 박사학위논문

안현주 (2005) 전해부상법에서 기포와 입자의 특성이 제거효율에 미치는 영향, 서울대학교 석사학위논문

임재동, 박선정, 박상호, 김인수. (2006). 신 IMO협약에 따른 에멀전 분리형 선박용 유수분리기 영향인자에 관한 연구, 해양환경안전학회, 103-108

이호식, 김점식. (1993). 혼합비이온계면활성제의 조성에 따른 o/w 에멀전의 유동특성 및 안정성, 한국공업화학회 4(1), 196-203

정광현, 안종길 (2006) 밸리스트수내 유기물, 영양염류 및 중금속 농도분포에 관한 연구, 해양환경안전학회, pp. 71-77.

정정조. (2008). 유출된 기름의 해상 및 해안에서의 거동 및 방제기술, 대한환경공학회 특집, 136-145

한무영, 김충일, 박성원, 김하룡, 이관우, 유해운 (2007). DAF에서 맞춤형 기포크기 제조장치의 개발과 응용, 한국수처리학회지, 한국수처리학회, 15(2), pp. 13-23.

A. A. Al-Shamrani, A. James and H. Xiao. (2002) Destabilization of oil - water emulsions and separation by dissolved air flotation, Water research, 36, 1503-1512

A. Amirtharajah, Kirk M. Mills (1982) Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation, Journal American Water Works Association, 74(4), pp. 210-216.

A. I. Zouboulis and A. Avranas (2000) Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation, Colloids and surfaces 172, 153-161

American Water Works Association (1999) Water Quality and Treatment 5th Ed, McGraw Hill, New York.

Asharf Y. Hosny (1996) Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique, Separation technology 6, 9-17

Bobra, M. (1992). A study of water-in-oil emulsification, Report EE-132, Environment Canada, Environment Protection, Ottawa, Canada

Bouwmeester, R. J. B and Wallace, R. B. (1986). Dispersion of oil on a water surface due to wind and wave action, Michigan state university, East lansing, Michigan, USA

D. Oemcke and Van Leeuwen (2012) Seawater Ozonation of *Bacillus subtilis* Spores: Implications for the Use of Ozone in Ballast Water Treatment, Ozone : science and engineering 26, 389-401

Dockko S., Han, M.Y., Park, C.H. (1998). Measuring Zeta potential of Micro-bubbles in DAF, J. of Korean Society of Water and Wastewater, 12 (4), 53 - 58.

Efi Tsolaki and Evan Diamadopoulos. (2009). Technologies for ballast water treatment : a review, Wiley Interscience

Farmer, D. and Li. M. (1994). Oil dispersion by turbulence and

coherent circulation, *Ocean engineering* 21(6), 575–586

Fukushi, K., N. Tambo, and Matsui, Y. (1995) A kinetic model for dissolved air flotation in water and wastewater treatment. *Water science and technology*, 31(3), 37–48.

Han, M.Y. and Lawler, D.F. (1992). The (relative) insignificance of G in flocculation, *Jour. AWWA*, 84 (10), 79–91.

Han, M.Y., and Kim, W.T. (2001) A theoretical consideration of algae removal with clays. *Micro chemical journal* 68, 167–161

Han, M.Y., Kim, W.T., and Dockko, S. (2001). Collision efficiency factor of bubble and particle (abp) in DAF : Theory and experimental verification. *Water Science and Technology*, 43 (8), 139–144.

Han, M.Y., Park, Y.H. and Yu, T.J. (2002b). Development of new method of bubble size. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2 (2), 77 - 83.

Han, M.Y., Park, Y.H., Lee, J. and Shim, J.S. (2002c). Effect of pressure on bubble size in dissolved air flotation. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2 (5 - 6), 41 - 46.

Han, M.Y., Ahn, H.J., Shin, M.S., and Kim S.R. (2004) The effect of

divalent metal ion on the zeta potential of bubbles. *Water Science and Technology*, 50 (8), pp. 49–56.

Han, M.Y., Kim, M.K. and Shin, M.S. (2006) Generation of a positively charged bubble and its possible mechanism of formation, *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*.

Kawamura, S. (2000) *Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities*. 2th Ed., John Wiley & Sons, INC., USA.

Kevin A. H. Buchan, Debbi J. Martin–Robichaud and Tillmann J. Benfey (2005) Measurement of dissolved ozone in sea water : A comparison of methods, *Aquacultural engineering* 33, 225–231

Ki, J.H (2010) Study on applicability of dissolved air flotation(DAF) process for water treatment of aquaculture system, Master thesis, Seoul National University.

Lisa A. Dake, Martina A. Doblin and Fred C. Dobbs. (2007). Potential microbial bio–invasions via ships' ballast water, sediment, and biofilm, *Marine pollution bulletin*, 55, 333–341

M. J. W. Veldhuis, F. Fuhr, J. P. Boon & C. C. Ten Hallers–Tjabbers (2010) Treatment of Ballast Water; How to Test a System with a Modular Concept, *Environmental Technology*, 27, 909–921.

Richard, G. Luthy, Robert, E. Selleck and Terry, R. Galloway. (1978)  
Removal of Emulsified Oil with Organic Coagulants and Dissolved  
Air Flotation, Journal of Water pollution control federation 50(2),  
331-346

Syed R. Qasim, Edward M. Motley, Guang Zhu. (2000) Water Works  
Engineering Planning, Design & Operation, Pearson Prentice Hall.

T. D. Waite, J. Kazumi, P. V. Z. Lane, L. L. Farmer, S. G. Smith, S.  
L. Smith, G. Hitchcock and T. R. Capo. (2003) Removal of natural  
populations of marine plankton by a large-scale ballast water  
treatment system, Marine ecology progress series 258, pp. 51-63.

W Stumm, J.J Morgan. (1996) Aquatic chemistry, Wiley Interscience

Zhijian Tang, Michael A. Butkus and Yuefeng F. Xie (2006) Crumb  
rubber filtration : A potential technology for ballast water treatment,  
Marine environmental research 61, pp. 410-423.

高橋正好 外 (2006) 微細気泡の最新技術 : マイクロバブル・ナノバブル  
の生成・特性から食品・農業・環境浄化・医療への応用まで, (株)エヌ・  
ティー・エス



## Abstract

# The development of Ballast water treatment process using Micro Bubbles

Dohyung Kim

Department of Civil and Environmental Engineering

The Graduate School of Engineering

Seoul National University

Ballast water has had potential threat to marine ecosystem due to contaminants such microorganism, oil droplet. From now on treatment process to solve problem has been applied because ballast water effluent standard gets more tight by IMO. however, existing methods for ballast water treatment reached the critical point because existing ones are conventional treatment like sedimentation, filtration and disinfection. In other words Existing treatment have not focused on characteristics of contaminants in ballast water which are suspended matters. In this research Micro bubbles can be applied to remove suspended matters in ballast water.

Objectives of this study (1) to analyze characteristics (size and zeta potential) of contaminants (oil droplet and microorganism) in

ballast water. (2) To evaluate the effects of operational condition on turbidity removal efficiency of oil droplet by Micro bubbles. (3) To evaluate the effects of operational condition on disinfection removal efficiency of microorganism by Ozone bubbles (4) To evaluate applicable possibility on ballast water by DOF process.

The characteristics test of oil droplet & micro organism carried out to analyze size and zeta potential. Size of oil droplet get a little bigger because the surfactant can have influences on coagulation process. Zeta potential of oil droplet & micro organism is negatively charged in ballast water.

In batch test Turbidity removal efficiency of oil droplet have high results according to the effect of surfactants and clays on DAF process under the same alum injection. The oil droplet removal rate was in order of PAHs, FeCl<sub>3</sub>, Alum.

Ozone bubbles could have high rate of micro organism disinfection efficiency to the effect of operating condition (pressure and recycle ratio). Single DOF treatment process could be possible to remove clay, oil droplet, micro organism to meet ballast effluents standard on IMO.

This study showed that oil droplet can be removed effectively by adjusting size of oil droplet according to surfactants injection at coagulation process in DAF system. Ozone bubbles can be applicable process on DOF due to high residual ozone concentration according to operating condition.

**keywords : Micro bubbles, Dissolved air flotation, Dissolved ozone flotation, Ballastwater, Particulate matter, Surfactant, size & zeta potential**

***Student Number : 2008-22972***