

밸러스트수 처리기술개발 I (해수전해법의 적용가능성 연구)

윤범상^{1,†} · 노준혁² · 김광일³ · 박광석³ · 김홍락³
¹울산대학교, ²세호 코리아, ³(재) 포항산업과학연구원

Development of Ballast Water Treatment Technology (Feasibility Study of NaOCl Produced by Electrolysis)

B. S. Yoon^{1,†}, J. H. Rho², K. I. Kim³, K. S. Park³ and H. R. Kim³

University of Ulsan
SEHO Korea
Rist

요 약

선박에서 기인하는 여러 해양오염원 중에서, 연간 100억톤 이상 사용되는 밸러스트수에 의하여 야기되는 해양생태계의 교란·파괴는 심각한 문제의 하나로 대두되고 있으며, IMO에서는 밸러스트수 배출규제에 관한 국제협약을 체결·발효할 예정이다. 이러한 IMO 국제협약에 대응하기 위해서는 국내 독자적이고 환경친화적인 대응기술의 개발이 시급히 요구되고 있는 실정이다. 이에 본 연구에서는 현재 세계적으로 개발중에 있는 밸러스트수 처리기술의 개발동향을 분석해 보고, 본 연구진이 대응량으로 해양에서 적조를 성공적으로 제거한 바 있는 실용화기술을 바탕으로, 해수전해법을 밸러스트수 처리기술에 적용하기 위하여 해수전해법의 특징 및 기본원리 등에 대한 기초 연구 및 적용가능성 등에 대한 연구를 수행하였다.

Abstract – Destruction of marine ecology system induced by the ballast water discharged from ships is one of the most serious problem among the various ship associated environmental impacts. International Maritime Organization (IMO) has actively dealt with this problem for a long time and is going to start to activate very strong international treatment for preventing ocean from such serious environmental impact. Various technologies of ballast water treatment are now being developed all over the world. In this paper, recent trend of existing ballast water treatment technologies is investigated in detail. Furthermore, in order to apply electrolysis technology to ballast water treatment, its basic principle is reviewed theoretically and its feasibility is checked through some in-situ experiments. Quite good results are shown in the experiments enough to confirm its applicability in ballast water treatment.

Keywords: Ballast Water(밸러스트수), Sodium Hypochlorite(차아염소산 나트륨), Electrolysis(전기분해)

1. 서 론

과학기술의 발전에 따라 인간활동의 영역이 다양해지고, 부존하는 육상자원이 고갈되어 감에 따라 지구표면적의 약 70%를 차지하고 있는 해양은 해양공간의 이용 및 해양공간에 포함되어 있는 해양자원의 활용이라는 측면에서뿐만 아니라 해양환경학적인 측면에서도 많은 관심을 필요로 하고 있다.

해양공간 및 자원의 개발·활용이 활발해지고 해상운송량의 증가에 따라 해양환경오염의 가능성이 날로 증가하고 있으며, 그 피

해의 규모 및 범위도 광역화, 외연화되고 있는 현실이다. 이러한 해양환경오염의 주된 원인은 각종 육상쓰레기의 해양유입, 육상폐기물의 해양투기, 어업활동 등에 기인하는 해양폐기물, 선박의 충돌이나 좌초에 의한 기름유출, 공장이나 주택단지에서의 오염물질 유입 등 여러 가지가 있을 수 있다[1].

특히, 최근에는 국가간 경제활동의 증가에 따라 해상물동량이 급격하게 증가하고 있으며, 이로 인하여 선박의 규모도 대형화되고, 운항횟수도 급격하게 증가되고 있는 실정이다. 따라서, 선박자체 또는 선박운항에 의하여 야기되는 선박기인 오염물질에 의한 해양환경의 오염 및 피해도 급격하게 증가하고 있다.

[†]Corresponding author: bsyoon@ulsan.ac.kr

선박자체 또는 선박운항에 의하여 야기되는 해양환경오염의 주된 원인은 유기주석화합물(TBT) 함유 방오도료, 선박기인 대기오염물질, 선박의 밸러스트수 등을 들 수가 있다.

특히, 세계적으로 연간 100억톤 이상 사용된다고 추정되는 밸러스트수에 포함되어 다른 생태계로 전파되는 외래 해양생물종 및 병원균에 의한 해양환경 및 토착생태계 파괴는 심각한 실정이며, 밸러스트수가 선박의 항해안전성을 확보하는 유일한 수단임에도 불구하고 해양환경 및 토착생태계에 미치는 악영향으로 인하여 세계적인 문제점으로 대두되고 있는 실정이다.

밸러스트수에 의한 외래 해양생물종의 유입으로 토착해양생태계의 교란이 입증됨에 따라 미국, 호주 등 선진국을 중심으로 해양환경 및 생태계 보호를 위하여 범지구적 차원의 밸러스트수 관리체계의 설정을 논의하게 되었고, 국제해사기구(IMO)는 1993년 결의안 A.774(18)과 1997년 결의안 A.868(20)을 채택한 후 해양환경보호위원회(MEPC)를 중심으로 밸러스트수 관리를 위한 국제협약을 논의하여 2004년 2월 영국 런던의 IMO 외교회의에서 “선박 밸러스트수와 침전물 관리 국제협약”을 최종적으로 채택하였는데, 각국의 서명을 받은 후, 회원국 30개국 이상이 비준하고, 비준된 국가의 총 선복량이 35% 이상 충족된 후 12개월 후에 발효될 예정이다[2].

따라서, 이러한 해양환경협약의 채택 및 발효에 대비한 환경친화적이고 독자적인 밸러스트수 배출규제 대응기술의 개발 및 확

보가 시급히 요구되고 있는 실정이다. 이에 본 연구에서는, 현재 세계적으로 개발중에 있는 밸러스트수 처리기술의 개발동향을 분석해 보고, 본 연구진이 대용량으로 해양에서 적조를 성공적으로 제거한 바 있는 실용화기술을 바탕으로, 해수전해법을 밸러스트수 처리기술에 적용하기 위하여 해수전해법의 특징 및 기본원리 등에 대한 기초 연구 및 적용가능성 등에 대한 연구를 수행하였다.

2. 밸러스트수 처리기술 개발동향

IMO의 밸러스트수 배출규제협약에 대응하기 위한 밸러스트수 처리 및 관리기술은 조선·해운산업 및 해양과 관련이 있는 많은 국가 및 기관에서 현재 다양한 기술들을 적용하여 개발을 완료하였거나 개발중에 있다. 기술개발의 내용을 철저히 대외비로 유지하고 있는 국가 및 기관도 있으나, 2004년 11월 현재 IMO의 Globallast Program에 보고된 국가별 밸러스트수 처리 및 관리기술 연구개발현황은 다음 Table 1에 나타난 바와 같다[3]. 미국, 호주 등 밸러스트수에 포함된 외래생물종에 의하여 피해를 많이 입은 국가에서 기술개발이 활발하게 수행되고 있음을 알 수가 있다.

현재, 국내에서도 본 연구진을 포함하여 몇몇 기관에서 기술개발이 활발하게 이루어지고 있으나, IMO의 Globallast Program에는 보고·등재되지 않아 본 연구의 개발동향분석에서는 제외하였다.

Table 1. 국가별 밸러스트수 처리 및 관리기술 연구개발현황 (2004.11.)

국가	완료과제수	진행과제수	소계	국가	완료과제수	진행과제수	소계
Australia	9	1	10	New Zealand	5	1	6
Brazil	1	-	1	Norway	5	1	6
Canada	3	1	4	Poland	1	-	1
Croatia	-	1	1	Singapore	3	3	6
China	1	2	3	South Africa	-	1	1
Germany	2	6	8	Ukraine	-	1	1
Israel	-	1	1	United Kingdom	3	1	4
Japan	1	4	5	U.S.A.	25	11	36
Netherlands	1	1	2	계	60	36	96

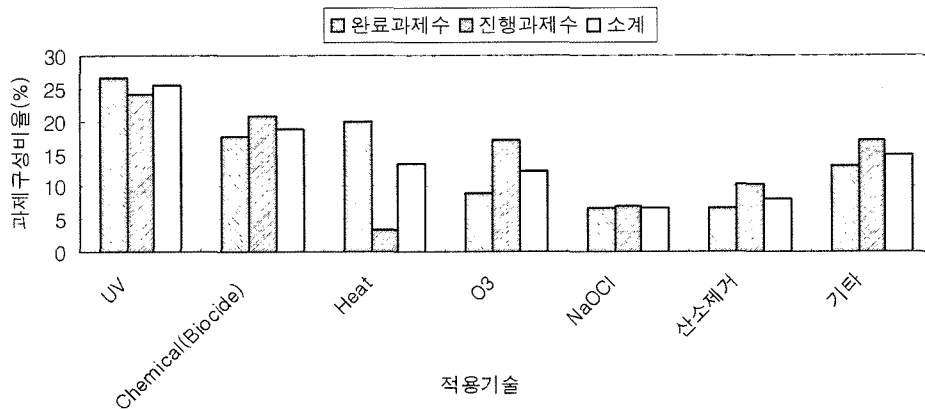


Fig. 1. 적용기술별 밸러스트수 처리기술 연구개발동향(2004.11.).

IMO의 국제협약에서 궁극적으로 추구하는 것은 밸러스트수 교환이나 관리기술이 아닌 처리기술이다. 따라서, Table 1의 자료를 근거로 하여 밸러스트수 교환 및 관리기술 등의 개발과제를 제외한 밸러스트수 처리기술 개발현황을 적용기술별로 분류하면 다음 Fig. 1과 같다.

IMO의 Globallast Program에 2003년 5월에 보고된 적용기술별 밸러스트수 처리기술 연구개발동향을 분석해 보면, UV처리법이 약 32%, O₃처리법이 약 13%, 화학적처리법이 약 10%, 열처리법이 약 12%의 구성비를 이루고 있음을 알 수 있다[4].

2003년 5월에 보고된 적용기술 동향과, 2004년 11월 현재 보고된 적용기술들을 비교·분석해 보면 UV처리법은 32%에서 25.6%로 그 구성비가 다소 감소하고 있음을 알 수가 있다. 또한, 열처리법을 2003년의 자료와 비교해 보면, 전체적인 구성비에서는 큰 차이가 없으나, 현재 진행중인 과제의 구성비가 다소 감소하였음을 알 수가 있다. 화학적인 처리법은 구성비가 약 2배 가까이 증가하였음을 알 수가 있고, 특히 NaOCl 적용기술이 새로운 기술로 주목받고 있음을 알 수가 있다. 이는, 2004년 2월 IMO외국회의에서 채택된 밸러스트수 관리 국제협약의 기준이 강화되고, 단시간에 대용량으로 처리해야 하는 밸러스트수의 특성 때문에 적용기술의 중심이 화학적인 처리방법으로 옮겨가고 있기 때문인 것으로 분석된다.

3. 해수전해법의 적용

새로운 원천기술을 처음부터 개발하기 보다는, 기존의 수처리 및 환경기술 등의 관련 요소기술들을 선박의 밸러스트 시스템 특성 및 IMO 협약기준에 맞도록 적용할 수 있는 응용기술의 확보

및 적용에 밸러스트수 처리시스템 기술개발의 성과가 좌우 된다고 할 수 있다. 각종 수처리 관련기술이 밸러스트수 처리시스템에 적용되어 많은 기술들이 개발 중에 있거나 개발이 완료된 현실을 감안하면, 최적의 밸러스트수 처리시스템의 개발을 위한 핵심요소는 ‘수처리 기술’ 적용성에 있다고 할 수 있다.

이에 본 연구에서는 본 연구진이 보유한 원천기술들을 활용하여 밸러스트수 처리시스템에 해수전해법을 적용하기 위한 기초연구를 수행하였다.

강화된 국제협약의 기준, 밸러스트수를 단시간에 대용량으로 처리해야 하는 특성 등을 감안할 때 대용량처리에 효과적이고 살균력이 뛰어나며 환경친화적인 현장발생식 해수전해법의 밸러스트수 처리기술에의 적용은 IMO협약에 대응가능한 하나의 대안이 될 수 있을 것으로 판단된다.

3.1 해수전해법의 특성

해수를 인위적으로 전기분해하면 해수속의 주요 구성물질인 염화나트륨(NaCl)이 차아염소산나트륨(NaOCl)으로 변환하여 발생된다[5].

해수를 전기분해하면 양극에서는 부식성이 강한 염소가스가, 음극에서는 과산화나트륨(NaOH)이 발생하며, 최종적으로는 차아염소산나트륨과 수소가스가 발생된다. 그러나, 해수의 온도에 따른 분해 및 결합의 반응정도가 다르며, 일반적으로 해수의 온도범위가 15~30에서 전기분해 반응이 발생되는데 이에 대한 해수의 전기분해 반응식은 다음과 같다.

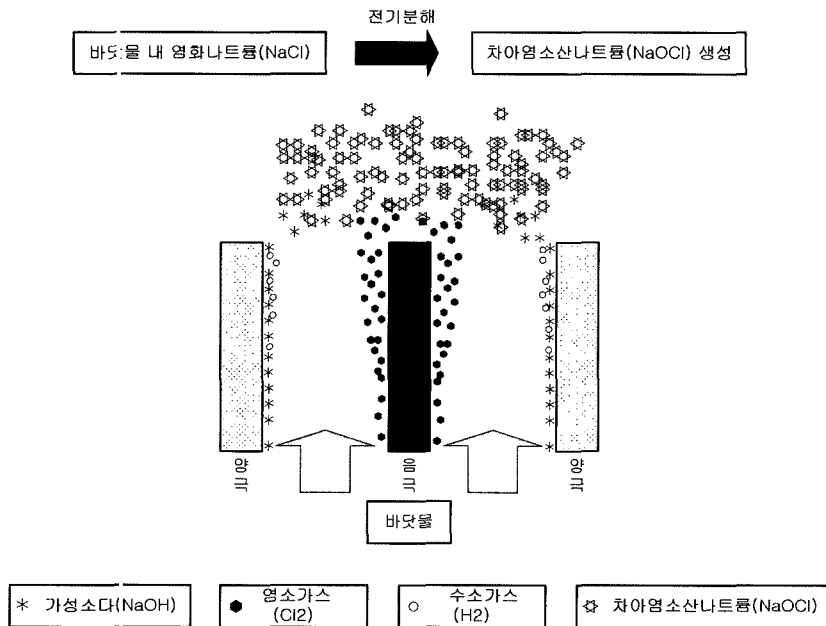
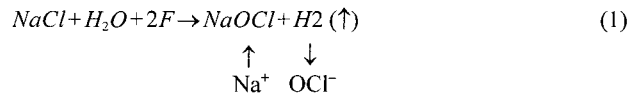
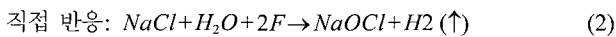
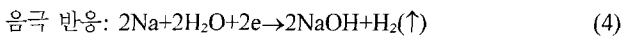


Fig. 2. 전기분해법을 이용한 해수 전해 모식도.

발생된 차아염소산나트륨은 그 자체가 불안정하고 들뜬 상태이므로 자외선이 있는 곳이면 자연적으로 시간의 경과에 따라 염화나트륨으로 복원된다. 또한, 차아염소산나트륨은 강알칼리성이므로 살충 및 살균효과가 있는 것으로 알려져 있다. 실제로 염산(HCl)과 비교했을 경우에, 전기분해에서 얻어진 차아염소산나트륨이 염산보다 약 1.4배의 이러한 효과가 더 큰 것으로 알려져 있다. Fig. 2는 전기분해법을 이용한 해수전해 모식도를 보여 주고 있다. 해수의 전기분해는 Fig. 2에서와 같이 외부에서 전기를 인가하는 방법과 양극 및 음극의 형태, 그리고 주입되는 해수의 양과 상태에 의존한다. 해수는 인가되는 전기에 의해서 양극에서는 부식성이 강한 염산가스가 발생되고, 음극에서는 과산화나트륨이 발생, 최종적으로 알칼리성의 차아염소산나트륨이 발생된다. 그러나, 모든 염화나트륨이 전기분해되는 것은 아니며, 인가되는 전력, 염분농도, 해수온도, 해수에 포함된 이물질 등에 의해서 차아염소산나트륨의 발생양이 결정된다. 이러한 반응은 직접 반응과 전극 반응으로 전기분해를 하는 것으로 나누어지며, 그 중에서 직접 반응은 다음식과 같다.



또한, 전극에서 일어나는 전극 반응은 다음식과 같다.



위의 직접 반응식과 함께 전극 반응식으로부터 차아염소산나트륨이 최종적으로 생성된다.

해수의 온도에 따른 전기분해로부터 발생될 수 있는 전기분해 생성물은 각각 다르며, 이러한 생성물이 여러 가지 문제를 일으키기도 한다. 해수의 온도가 5 이하일 경우에는 Na_2O_2Cl 이 주요한 생성물이 되고, 온도가 30 이상이면 NaO_2Cl 이 주요한 생성물이 된다. 이러한 생성물들은 불용성이므로 해수의 전기분해를 위해서 설치된 도금전극의 표면에 부착되어 시간이 지남에 따라 도통 전

류의 흐름을 방해하여 차아염소산나트륨의 생성 능력을 약화시키는 결과를 초래한다.

해수의 전기분해를 위해서 사용되는 도금전극은 다음과 같은 여러 가지 요인에 의해서 도금전극의 파괴 및 성능 저하를 야기시킨다. 즉, 고농도의 산 농도, 도금전극의 성분비, 해수온도 및 해수압력, 도금전극 설치 후 세정작업 직후의 6.0 이하의 pH농도, 투입 전력의 정류기 고장으로 인한 AC 성분, 그리고 칼슘-카보네이트와 같은 표면 흡착물에 의한 국부적인 전계의 불균일성 등이다. 따라서, 밸러스트수 처리기술에 해수전해법을 적용하기 위해서는 이러한 문제점들을 해결할 수 있는 전극판의 개발 및 사용이 필요할 것으로 예상된다.

3.2 해수전해법의 적용가능성 연구

본 연구진은 지난 5년여 동안, 고효율 해수전해용 도금전극 연구개발, 해수전해법의 적조제거기술 연구개발 등 원천기술에 대한 연구개발을 수행한 바 있으며, 이러한 원천기술을 적용하여 본 연구를 수행하였다. 특히, 본 연구에서는 해수를 전기분해할 때 발생될 수 있는 성능저하를 방지하기 위하여, 본 연구진이 개발한 고효율 해수전해용 도금전극판을 사용하여 연구를 수행하였다.

밸러스트수 처리기술에 적용하고자 하는 차아염소산나트륨은 본래의 살균력 때문에 실생활에서 매우 다양하게 사용되고 있는 물질이다. 이 기술은 이미 산업적으로도 널리 이용되고 있는 실정이며, 본 연구진은 해양에서 적조생물을 제거하기 위한, 시간당 20 만톤 규모의 적조발생 해수를 처리할 수 있는 실용화 기술에 대한 연구개발도 성공적으로 수행한 바 있다.

본 연구에서는 해수전해법을 밸러스트수 처리시스템에 적용하기 위한 가능성을 확인하기 위하여, 해양생태계를 고려하여 해양 생물체를 살균·제거하기 위한 차아염소산나트륨의 농도제어 등에 대한 연구를 수행하였다. 차아염소산나트륨의 살균력을 활용하여 해수내에 포함된 생물체들의 영양단계별 영향농도에 대한 시험을 수행한 대표적인 결과를 나타내면, 다음 Table 2와 같으며, 적정농도로 차아염소산나트륨을 밸러스트수에 투입할 경우, 생물체 제거에 아주 효과적일 수 있음을 보여주고 있다[6].

Table 2. NaOCl 의 해양생태계 영향농도

	해양 생물군	영향을 미치는 농도 [ppm]
원생동물	◆Oxyrrhis marina	0.3
원생동물	◆Polykrikos kofodidii	0.75-1.0
원생동물	◆Strombidinopsis sp	0.75-1.0
원생동물	◆Acartia spp.(요각류)	2.0
일생후생 동물플랑크톤	◆ Pseudodiaptomus spp.(요각류)	10-20
저서동물 유생	◆ Artemia 유생(풍년새우)	30-50
저서동물 유생	◆ 따개비 유생	50
해조류 포자	◆ 모무늬돌김, 구멍갈파래, 미역	0.1-0.3
해조류 성체	◆ 모무늬돌김, 구멍갈파래	1.0-1.5
저서동물 성체	◆ 반지락, 참굴, 바윗개	20 이상
어류	◆ 넙치치어, 조피볼락 치어	2-5

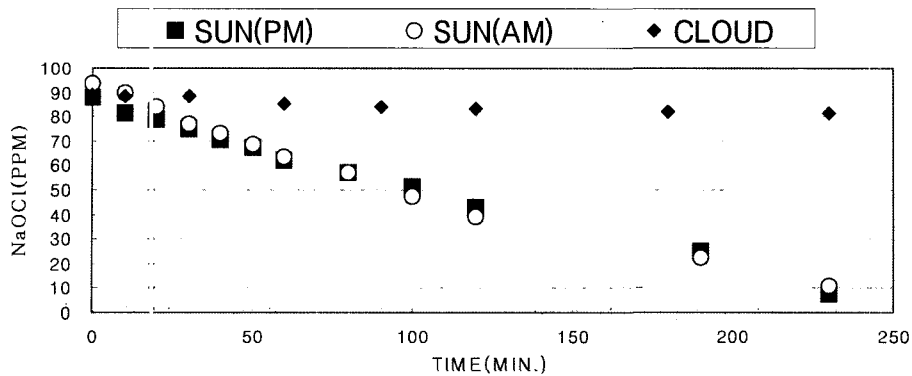


Fig. 3. NaOCl의 NaCl로의 자연 복원성.

이러한 결과들을 토대로 하여 각종 해양생물체에 미치는 차아염소산나트륨의 영향농도에 대한 시험 및 제거율 등에 대한 연구를 지속적이고 체계적으로 수행하여 밸러스트수 처리시스템에 적용하여야 할 것으로 판단된다.

해양생물체의 살균 및 제거에 사용된 차아염소산나트륨은 자외선이 존재하면 시간의 경과에 따라 자연적으로 염화나트륨으로 복원되는 환경친화적인 특성을 지니고 있다고 일반적으로 알려져 있다. 이러한 특성을 확인하기 위하여 수행한 시험결과는 다음 Fig. 3과 같다.

시험결과는 태양광하에서는 자연복원성이 탁월함을 나타내고 있으며, 자외선의 조사량이 적은 경우에는 차아염소산나트륨의 농도가 거의 동일하게 유지되고 있음을 보여 주고 있다. 이러한 특성도 해수전해법을 밸러스트수 처리시스템에 환경친화적으로 적용할 수 있는 가능성을 높여주는 결과라고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 현재 세계적으로 개발중에 있는 밸러스트수 처리기술의 개발동향을 분석해 보고, 해수전해법을 밸러스트수 처리기술에 적용하기 위한 해수전해법의 특징 및 기본원리 등에 대한 기초 연구 및 적용가능성 등에 대한 연구를 수행하였으며, 대표적인 결과는 다음과 같다.

(1) IMO의 밸러스트수 관리 국제협약 기준의 강화에 따라 적용기술의 중심이 UV처리법 등에서 화학적인 처리방법으로 옮겨가고 있는 것으로 분석되었다.

(2) 현장발생식 해수전해법에 의하여 발생된 차아염소산나트륨의 살균력을 활용하여 해수내에 포함된 생물체들의 영양단계별 영향농도에 대한 시험을 수행한 결과, 적정농도로 차아염소산나트륨

을 밸러스트수에 투입할 경우, 생물체 제거에 아주 효과적임을 확인하였다.

(3) 차아염소산나트륨의 환경친화적인 특성에 대한 시험을 수행한 결과, 태양광하에서 염화나트륨으로의 자연복원성이 탁월하고, 자외선의 조사량이 적은 경우에는 차아염소산나트륨의 농도가 거의 동일하게 유지됨을 확인하였다.

후 기

본 연구의 일부는 울산대학교 2002년도 교내 학술연구비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한, 원천기술 확보는 (재)포항산업과학연구원의 연구비 지원에 의한 공동연구로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] 노준혁, "연안해양 환경오염예측을 위한 3차원 모델링 및 수치해석에 관한 연구", 울산대학교 공학박사학위논문, 1996.
- [2] <http://www.imo.org/>.
- [3] <http://globallast.imo.org/>.
- [4] 김은찬, 정노택, 최진우, 노준혁, "밸러스트수 관리 국제협약 제정과 처리기술개발", 한국해양환경공학회, 2004.5.
- [5] G. Ishi, "Chemical & Engineering Review 9", 1977.
- [6] H.J. Jeong, H.R. Kim, "NaOCl produced by electrolysis of natural seawater as a potential method to control marine red-tide dinoflagellates", Phycologia Vol. 41(6), 2002.

2005년 3월 29일 원고접수

2005년 10월 31일 수정본 채택