



## 해수전해설비의 화학세정 최적화 방안에 관한 연구

### A Study on Chemical Cleaning of Electrolytic Facilities with Sea Water

이 한 철\* · 이 창 우\*\* · 현 성 호\*\*

H.C. Lee · C.W. Lee · S.H. Hyun

(1999년 7월 26일 접수, 1999년 11월 5일 채택)

#### ABSTRACT

When NaOCl was generated and put into sea-water cooling machine in order to overcome the biological hindrances against sea-water cooling machine, it was converted into metallic ion, particularly Ca and Mg, as a hydrate in sea-water and is to stick to electrolyte as a side reaction. This phenomena make the distance between the electrolytes narrow to decrease the flow rate, which induces the local vortex flow which erodes the pole plate. Moreover, this increases the resistance of the electrolyte as well as voltage to decrease the electrolytic efficiency, which has curtailed a chlorine yield and caused a pole plate cut. We are able to overcome these problems by chemical cleaning and intend to extend the life-time of electrolyte and to increase output of the sea-water electrolysis facilities by studying optimal policy regarding chemical cleaning of electrolytic cell.

Cleaning time of electrolytic facilities is determined when both increase in electrolytic efficiency and decrease in pole-plate voltage are 10%. At this time as operating current of electrolytic facilities is high, operating time is diminished. Whereas, parameter of end point determination according to cleaning is Mg ionic concentration in solution. When we use Cleaner as a 7 wt% HCl, cleaning time is about 80 min proper. We are able to maintain pole plate performance by protecting against pole plate cut by means of electrolytic by-product, improve operating rate of facilities, and cut down on maintenance expenditure after acidic cleaning.

---

\* 인하대학교 생물·고분자·화학공학부

\*\* 경민대학 소방안전관리과

### 1. 서 론

해수를 냉각수로 사용하는 산업체나 발전소에서는 해수 중의 패류나 기타 해양생물이 냉각수의 수로나 열교환기 내부에 부착하여 유로의 저항을 증대시키고 열교환기의 효율저하 및 부식발생을 촉진하는 등 여러 가지 장애를 유발시키고 있다. 이에 대한 대책으로 해수 중에 염소가스를 주입하거나 해수전해설비를 이용하여 차아염소산을 생산, 주입함으로써 해수생물에 의한 냉각기의 bio fouling을 억제하고 있다<sup>1,2)</sup>. 해수의 일반적인 조성은 약 3.4%의 염분을 함유하고 있으며, 그 중 70%는 NaCl이다. 해수를 전기분해하면 양극에서는 해수중의 염소이온이 방전하여 염소를 발생하게 되며, 음극에서는 수산이온이 생성되어 해수중의 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 이온과 반응하여 금속수산화물이 생성되어 전극표면에 부착하여 전해효율을 감소시킨다<sup>3,4)</sup>. 일반적으로 해수전해설비의 전극수명은 양극의 도포(Pt/Ti) 피복량에 따라 결정되며, 도금피복은 전기분해 과정에서 소모되는 희생전극으로 양극의 소모량은 운전전류가 높고 해수저항이 클수록 증가한다. 해수의 흐름을 저해하고 해수저항을 상승시키는 전해부산물인 수소가스나 수산화 마그네슘을 제거하기 위해서는 어느 정도 유속을 크게 해야할 필요가 있으며, 이러한 전해부산물을 그대로 방치하면 수산화물이 극판에 부착하여 전해조 내부의 압력상승 및 국부적인 와류현상을 유발시켜 극판을 침식(erosion)시키고 전극의 저항 및 전압을 상승시켜 전해효율이 저하되어 전해 염소생산량이 감소됨과 동시에 극판 단락의 요인이 되고 있다<sup>5,6)</sup>.

따라서 본 연구에서는 해수냉각기 내의 부산물로 인한 장애를 해소하기 위해 실시하고 있는 화학세정의 문제점인 세정주기, 세정약품의 농도, 세정공정상의 문제점을 조사하고 세정시기의 결정, 세정제의 최적농도, 공정시간 및 세정종말점 확인 등을 고찰하여 전해조 화학세정에 대한 최적화 방안을 모색함으로써 해수전해설비의 생산량 증대와 전극의 수명연장을 도모하고자 하였다.

### 2. 해수전해이론

해수를 전해 cell의 양극과 음극으로 통과시키면서 외부에서 직류전원을 가해주면 전기분해반응이 일어나 해수중의 NaCl이 전기분해되면서 수중에서 강력한 살균력을 갖는 NaOCl을 생성하는데, 이 NaOCl을 해수냉각 계통에 주입함으로써 계통기기 및 구조물에 해양생물의 부착되는 것을 방지할 수 있다.

해수의 전해에 따른 원리는 Fig.1과 같으며, 극판에서 발생하는 반응은 다음과 같다.

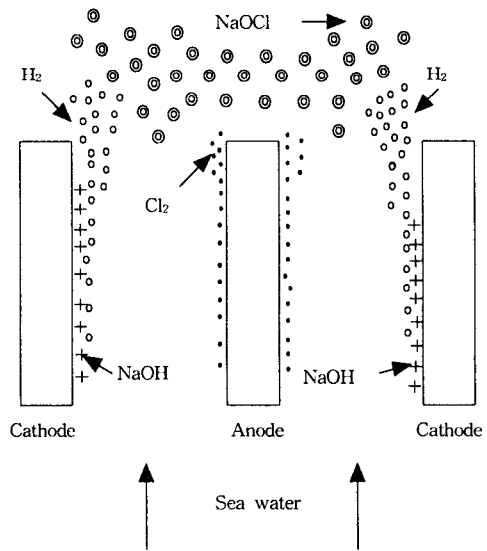
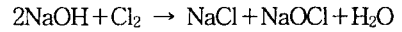
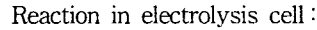
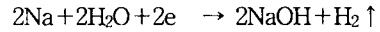
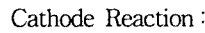
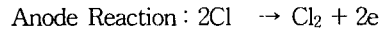


Fig. 1 Electrolytic principle of sea water

### 3. 실험방법

본 연구에 사용된 전해설비(Model : SANILEC series S-300, Eltech co., U.S.A)의 정격전류와 전압은 5,500A, 36V이며, 전극으로는 양극에 Pt/Ti(grating type)를, 음극에 Ni 합금(plate type)을 사용하였다. 또한, 전해 cell의 수는 8 cell/

module로 구성되어 있다. 극판의 산세정을 실시하기 전에 세정시기를 결정해야 하므로 전해설비의 운전시간에 따른 전해효율을 측정하여 전해효율이 10% 감소되고 극판전압이 10% 상승하는 시점을 세정시기로 결정하고, HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 HCl과 같은 산을 세정제로 사용하여 극판소재의 부식을 관찰함으로써 세정제를 선정하였다. 또한 세정제의 농도를 조절하여 극판에 부착된 전해부산물의 제거량을 측정하여 산세정의 최적화 방안을 제시하고자 하였다. 세정제를 주입하기 전에 해수를 이용하여 5min 동안 flushing을 실시하여 물리적으로 제거할 수 있는 부착물을 제거하여 화학적 반응효과를 증대시킨 후 130~140 l의 세정액을 전해조에 주입하였으며, 주입완료 후 순환펌프를 이용하여 세정액을 순환시켜 세정액 중의 Mg 성분을 분석하여 세정종점을 결정하였다. 이때 시료의 채취는 세정액을 90분 동안 순환시키면서 매 5분 간격으로 채취하여 원자흡광광도계(Model : Perkin-Elmer 5000)를 이용하여 전해부산물인 금속을 분석하였다. 이에 따른 전체적인 실험 순서도는 Fig. 2에 나타내었다.

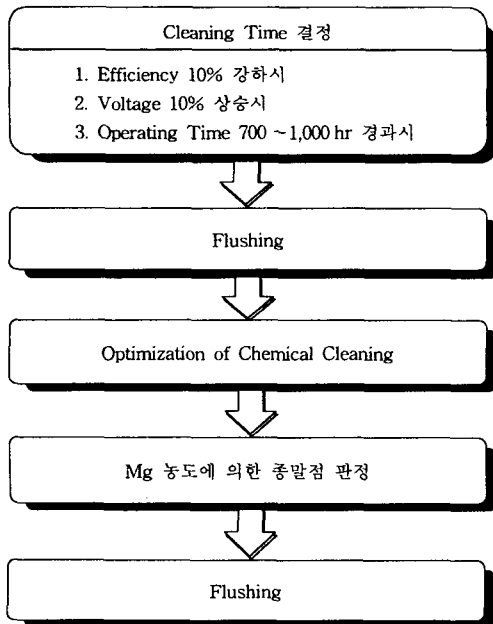


Fig. 2 Schematic diagram of experimental produce

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1 전해설비의 성능시험 및 세정시기의 결정

Fig. 3은 전해설비의 성능을 알아보기 위하여 4,000 A의 전류로 운전할 경우 총운전시간에 따른 각 전해 cell에 나타난 전압의 합과 전해효율을 도시한 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 전압과 전해효율과의 관계가 전형적인 전해조의 성능곡선을 보이고 있다. 전해조 전압은 운전이 진행됨에 따라 이물질의 유입과 전해 부반응 생성물의 침적으로 전압이 상승되고 전해효율이 감소되고 있으며, 정상적인 상태에서는 설계전해효율 77.9% 이상을 상회하고 있음을 알 수 있다. 또한 운전시간 700~1,000 hr에서 세정직후의 전해효율보다 약 10% 정도 낮아짐을 볼 수 있다. 따라서 정상적인 운전상태에서는 운전시간 700~1,000 hr에서 산세정을 실시해야 한다. 한편, 운전전류가 낮아질수록 세정시기가 길어지고 있으며, 다른 전류 조건에서 조작할 경우에도 이와 유사한 경향성을 나타내고 있다.

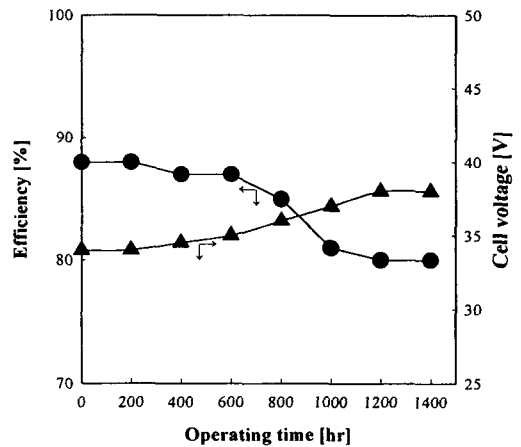


Fig. 3 Performance curve of electrolytic cell

##### 4.2 운전전류에 따른 전해효율 및 전해부산물의 생성량

Fig. 4는 운전전류와 전류효율에 따라 유입수 유량 80 gal/min으로 1,000시간 동안 운전 시 부반응에 의해 생성되는 부산물의 양과 전해효율

을 도시한 그림이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 운전전류가 증가할수록 전류효율이 감소하고 있으며, 이에 따라 부반응에 의해 생성되는 전해부산물의 양이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 주반응에 사용되는 전류 이외의 나머지 전류는 부반응을 일으키는데 사용되고 있으며, 전류효율이 높을수록 부반응에 소비되는 전류가 작아져 부산물의 양은 적어지는 것이다. 따라서 부산물의 양을 줄이기 위해서는 가능한 범위에서 전류를 낮게 조절하여 운전하는 것이 바람직하다. 한편, 음극에서 생성되는 colloid상의 백색 침전물의 부반응은 다음과 같은 반응식에 따라 생성된다<sup>7)</sup>.

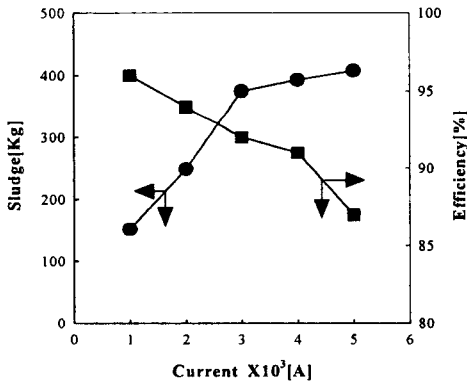
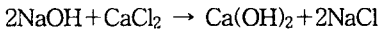
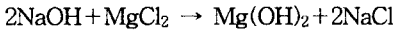


Fig. 4 Efficiency and amount of sludge according to current.

#### 4.3 운전전류에 따른 전해조 출구수의 pH

운전전류에 따른 전해조 출구수의 pH 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 운전전류가 낮을수록 출구수의 pH가 낮게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이러한 경향성은 앞서 Fig. 4에서 본 바와 같이 운전전류가 낮을수록 주반응이 많이 일어나 전류효율이 높다. 따라서 운전전류가 낮을수록 주반응에 의한 H<sup>+</sup> 이온이 증가하고 출구수의 pH가 낮아진다고 할 수 있다. 한편, 전류가 높을수록 NaOCl의 생산량은 증가하나 부반응에 의한 OH<sup>-</sup> 이온 농도가 증

가함에 따라 2,400~2,500 A 이상에서는 해수의 pH 보다도 커짐을 볼 수 있다. 또한 전해부산물인 침전물 형성 시 2,100 A 이하에서는 전해조 용액이 산성이므로 곧 분해되어 극판에 부착되거나 전해조 내에 침적되는 것을 억제해 주나, 운전전류가 2,200 A 이상에서는 수용액이 염기성으로 변화되어 수산화물 형성 및 극판 표면에 전해부산물의 침적을 촉진시킬 것이다. 따라서 전해용액의 pH 관점에서 전해조가 2,100 A 미만으로 운전하면 극판의 부착물 형성이 매우 미약하여 운전시간을 연장시킬 수 있으나, 생산량 측면에서는 매우 불리하므로 2,400~2,800 A로 운전 시 극판 표면에 축적물을 최소화하고 운전 전류로 인한 온도상승 저하 및 극판의 수명연장에 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

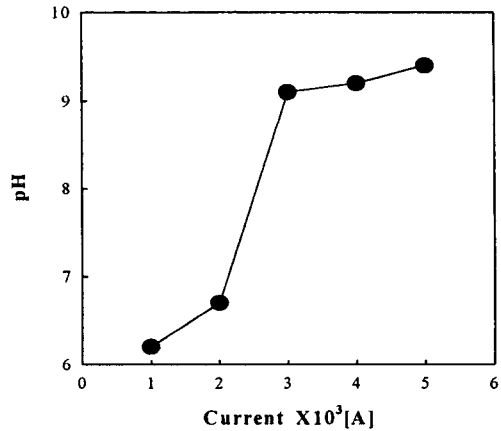


Fig. 5 pH of outlet water according to current

#### 4.4 세정제 및 세정제 농도의 결정

세정제 희석수의 온도는 24~28 °C이고 전극의 모재는 Ti, Pt, Ni 및 Ru로 이다. 또한 gasket으로 silicon rubber와 viton을 사용하고 있으므로 적당한 세정제의 선택이 매우 중요하다. 세정제로 사용되고 있는 HF은 휘발성이 강하고 독성이 있어 위험하고 SiO<sub>2</sub> 및 glass 재질과 쉽게 반응하므로 gasket을 손상시킬 우려가 있으며, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>은 상온에서 모재에 대한 부식률을 고려하여 5 wt% 미만이어야 가능하다. 그러나 농도조절을 위해 희석 시 고열이 발생하여 전극

및 cell 부품에 심각한 영향을 미칠 것으로 사료된다. 이에 반하여 HCl의 경우 15 wt%이하에서 온도에 관계없이 20 mpy 미만의 부식률을 보이고 있으며, 부식률 20 mpy에서 염산농도에 따른 온도의 상한치를 살펴보면 다음의 Table 1과 같다. 따라서 염산의 농도를 10 wt% 이하로 사용하면 모재 및 기타 부품에 영향을 주지 않고 사용 가능하나, 산세정으로 인한 염산과 반응물과의 발열량으로 인하여 2~3 °C의 온도가 상승하므로 이를 고려하여 염산의 최적 농도는 7~8 wt% 정도가 적절한 것으로 사료된다<sup>6)</sup>. 또한 전해 부산물의 주성분은 Ca와 Mg의 수산화물이므로 염산의 경우 불용성분인 Mg(OH)<sub>2</sub>와 반응하여 MgCl<sub>2</sub>를 형성하여 전해부산물을 제거할 수 있으나, 황산 세정 시에는 Ca(OH)<sub>2</sub>와 Mg(OH)<sub>2</sub>이 황산과 반응하여 CaSO<sub>4</sub>와 MgSO<sub>4</sub>의 형태로 제거되나 전해부산물 제거량이 많을 경우에는 재석출의 위험성을 내포하고 있다.

Table 1 Upper Limit of Temperature According to HCl Concentration

농도[wt%]	10	9	8	7	6	5
온도[°C]	24	25	26	28	36	37

4.5 산세정에 의한 전해부산물 제거량

본 연구의 대상이 된 해수전해 설비의 화학 세정전 운전현황 및 세정효과를 Table 2에 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 10 wt%의 HCl로 세정을 행한 경우 1차 및 2차 세정 전 생성된 부산물의 양은 각각 390, 397 kg으로 생성된 부산물의 양은 비슷하나, 용출농도 즉 극판부착 전해부산물 처리량에 있어 약 2.5배 정도의 차이를 보이고 있다. 이는 전해설비의 운전시간이 970 및 1,024시간이므로 운전시간이 경과함에 따라 극판에 부착된 수산화물이 seeding 효과로 인하여 수산화물의 침전 가속화 현상이 발생하기 때문이다. 따라서 운전시간이 1,000 시간을 경과하면 부착율이 급격하게 증가됨을 알 수 있다.

한편, 7, 10 wt%의 HCl을 세정액으로 사용하여 세정시간에 따른 수산화물의 용출농도를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이

Table 2 Cleaning Effects and Operating Condition of Electrolytic Facilities before Chemical Cleaning

세정액	10 wt% HCl		7 wt% HCl	
	1차 세정	2차 세정	1차 세정	2차 세정
전해효율 [%]	83.4	88.9	85.4	85.6
운전시간 [hr]	1,024	971	985.6	846.8
운전전류 [A]	3,540	3,883	3,116	4,000
유량 [gal/min]	82.0	83.3	81.7	80.0
전해부산물 생성량 [kg]	397.59	390.52	371.96	329.21
전해부산물 처리량 [kg]	1.215	0.5171	0.9926	1.1669
부착율 [%]	0.305	0.132	0.267	0.350

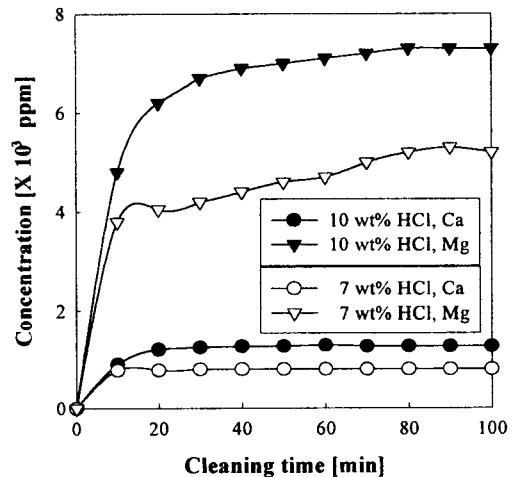


Fig. 6 Dissolved ion concentration according to cleaning time

세정액을 주입한 후 10 min 이내에 전극에 침적된 수산화물 중의 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 이온이 70~80%가 제거되며, 세정액의 순환운전 중에 20~30%가 제거되는 것을 알 수 있다. 7 wt%의 HCl의 경우 세정시간 80 min 이후에 Mg<sup>2+</sup> 이온의 농도가 평형에 도달하는 것으로 보아 세정이 완료됨을 알 수 있었으며, 10 wt% HCl 세정용액과 비교하면 세정시간이 20 min 정도 더 소요됨을 알 수 있다. 그림에는 표시하지 않았으나 5 wt%의 HCl을 사용할 경우 세정시간이 100 min이 경과되어야 세정이 완료됨을 알 수 있었다. 이로부터 세정시간은 세정액의 농도와 밀접한 관

계가 있으며, 세정시간을 단축시키고 운전시간을 늘리기 위해서는 세정액의 농도를 진하게 사용하여야 하나 4.4절에서도 언급한 바와 같이 HCl의 농도는 7~8 wt%가 적절할 것으로 판단되며, 이때 세정시간은 80 min이 적절하다.

Table 3은 산세정에 따라 제거된 전해부산물 중 각 금속이온의 종류와 비율을 나타낸 것으로 제거된 금속이온 중  $Mg^{2+}$ 가 80.4%,  $Ca^{2+}$ 가 19.4%이며  $Fe^{2+,3+}$ 와  $Ni^{3+}$ 는 매우 적은 양이 검출되었다. 따라서 극판 부착 전해부산물은  $Mg^{2+}$ 와  $Ca^{2+}$ 의 수산화물이 주요 생성물임을 확인할 수 있었고,  $Ca(OH)_2$ 는 용해도가 높아 수용액 중에 자체 용해되나  $Mg(OH)_2$ 의 경우 용해도 상수,  $K_{sp}=1.2 \times 10^{-11}$ 으로 매우 작아 수용액에 용해되지 않는다. 따라서 부착물이 일단 침적되면 제거하기가 매우 어려우며, 본 연구에서와 같이 산세정 방법이 매우 효과적이라고 할 수 있다.

Table 3 Percentage of Metallic Ion in Sludge

항 목	Amount	%
$Mg^{2+}$	976.8	80.4
$Ca^{2+}$	236.2	19.4
$Fe^{2+,3+}$	1.2	0.1
$Ni^{3+}$	0.7	0.1

## 5. 결 론

해수전해설비의 산세정 최적화 방안의 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 전해설비의 세정시간은 전해효율 10% 감소 시, 극판전압 10% 상승 시로 결정하였으며, 이 때 전해설비의 운전전류가 클수록 운전시

간이 짧아지고 있으며 운전전류가 4,000 A 이상일 경우 운전시간 800시간, 3,000~4,000 A일 경우 700~1,000 시간 및 2,000~3,000 A의 경우 1,000~1,400 시간으로 나타났다.

- 2) 세정에 따른 종말점의 결정은 용액중의  $Mg^{2+}$  이온농도로 결정하였으며, 7 wt%염산을 세정제로 하여 세정시간 80min 정도가 적당하였다.
- 3) 산세정 후 전해효율의 10% 증대에 따른 생산량 증대를 가져왔으며, 전해부산물로 인한 극판 단락을 예방하여 극판성능을 유지하고 설비의 가동률 향상 및 유지보수비를 절감할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- 1) Ged Clifford White, "Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants", 3rd ed., 1992.
- 2) 한국전력공사 원자력연수원, "화학실무", 1987.
- 3) "Water treatment handbook", 5th ed., 1979.
- 4) Kissinger, P.T., "Laboratory Techniques in Electroanalytic Chemistry", 1984.
- 5) Cohen, P., "The ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems", 1987.
- 6) Fontana, M.G., "Corrosion Engineering", 3rd ed., 1987.
- 7) Boxall, C. and Kelsall G.H., Ind. Chem. Elec. Symp., No(2), "Electrochemical Engineering and the Environment", pp.59~70, 1992.