

ORIGINAL ARTICLE

선박평형수 처리를 위한 전기화학 반응에서 음극의 영향

김동석 · 박혜진¹⁾ · 윤종문¹⁾ · 박용석¹⁾ · 박영식^{2)*}

대구가톨릭대학교 환경과학과, 테크로스¹⁾, 대구대학교 기초교육원^{2)*}

Effect of Cathode in Electrochemical Reaction for Treating Ballast Water

Dong Seog Kim, Hye Jin Park¹⁾, Jong Mun Yoon¹⁾, Yong Seok Park¹⁾, Young Seek Park^{2)*}

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea

¹⁾Research Division, Techcross, Chungnam 336-833, Korea

²⁾Faculty of Liberal Education, Daegu University, Gyeongbuk 712-714, Korea

Abstract

In this study, we examined the effect of cathode from electrolysis reactor for treating ballast water. We are going to select a suitable cathode for seawater electrolysis after considering the effect on the generation of the oxidant of cathode and the electrode deposition materials adhering to the surface of cathode. Anode is Ru-Ti-Pd electrode and cathode are Ti, Pt, JP520 (Ni-Pt-Ce) electrodes. Using the cathode of the three types, experiments were conducted to examine the effects of TRO (total residual oxidants) generation concentration and RNO (N, N-Dimethyl-4-nitrosoaniline, indicator of the generation of OH radical) degradation concentration (in 1, 35 psu), ohmic drop, FESEM (field emission scanning electron microscope) observation of cathode surface and EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) measurements of attached fouling material. The results showed that TRO generation concentration and RNO degradation concentration in according to each type of cathode are not different. The attached fouling materials were observed on the surface of Ti and the JP520 electrode by the observation of SEM after electrolysis for two hours, but it was not observed on the surface of Pt electrode. When considering the surface ohmic drop of cathode and the attached fouling materials, Pt electrode was judged as the excellent cathode.

Key words : Electrochemical reaction, Cathode, Electric ohmic drop, Electrode attachment material, Oxidants

1. 서 론

최근 국가간 경제활동의 증가에 따라 해상물동량이 급격하게 증가하고 있으며, 이 때문에 선박의 규모도 대형화되고 운항횟수도 증가하고 있다. 따라서 선박 자체 또는 선박 운항으로 발생하는 해양 환경의 오염 및 피해

가 급증하고 있다. 선박 자체 또는 선박 운항 때문에 발생하는 오염의 주요 원인은 유기주석 화합물(TBT, tributyltin) 함유 방오 도료, 대기오염물질, 선박평형수(ballast water) 등을 들 수 있다. 특히 세계적으로 연간 100억 톤 이상 사용된다고 추정되는 선박평형수에 포함된 박테리아, 원생동물, 콜레라와 같은 병원균 및 외래 해

Received 21 November, 2013; Revised 13 February, 2014;

Accepted 29 May, 2014

*Corresponding author: Young-Seek Park, Faculty of Liberal Education, Daegu University, Gyeongbuk 712-714, Korea

Phone: +82-53-850-4571

E-mail: ysparkk@daegu.ack.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

양생물종 등은 해양환경 및 토착 생태계에 심각한 경향을 주고 있다(Seo 등, 2006; Yoon 등, 2005).

해사 안전 및 환경에 관한 유엔 전문기관인 국제해사기구(IMO, International Maritime Organization)에서는 '선박평형수의 배출에 의한 외래 생물종의 유입을 금지하는 지침'을 체결하였다. IMO는 선박평형수에 의한 피해를 방지하기 위해 2004년 '평형수 관리 협약'을 마련하여, IMO의 인증을 받은 선박평형수 처리시설을 의무적으로 장착하도록 하였다. 2014년 말경부터는 평형수 관리 협약이 발효될 것으로 예상되므로 2014년 이후엔 시설을 장착하지 않고는 운항할 수 없는데, 전 세계적으로 6만 8000여 척의 선박이 대상이다. 따라서 여러 가지 방법을 이용하여 선박평형수 내에 존재하는 해양생물을 제어하는 연구가 진행되고 있다(Jung 등, 2012; MK news, 2013).

선박평형수 처리에 사용할 수 있는 처리기술은 크게 물리적 처리기술과 화학적 처리기술로 분류할 수 있다. 물리적 처리기술은 여과 또는 막 분리, 원심분리, 자외선 조사, 가열, 초음파 처리, 캐비테이션(cavitation), 탈산소 등의 기술이 있다. 화학적 처리는 염소와 오존 처리, 그리고 과산화수소, 이산화염소 등 화학약품으로 처리하는 기술이 있다. 화학적 처리법 중에는 염소, 오존, 이산화염소 등을 현장에서 처리하는 in situ 처리기술과 미리 조제된 화학약품을 처리하는 기술이 개발되고 있다(Han 등, 2009).

이들 방법 중 해수의 전기분해를 이용한 전기화학적 산화 공정은 해수에 18,000 mg/L 이상 포함된 염소이온으로 살균효과가 높고 잔류성이 있어 지속적인 살균효과를 가지고 있는 chlorine(HOCl/OCl) 등의 산화제를 생성한다(Jung 등, 2012). 전기분해 공정은 염소계 산화제 이외에도 과산화수소, 활성수소, 전기적 에너지 등도 살균에 이용된다(Drogui, 등, 2001; Park과 Kim, 2004).

전기분해에 사용하는 양극과 음극 중 오염물질을 파괴하기 위한 주요 산화제가 양극(anode)에서 발생하기 때문에 양극 산화가 전기응집 공정과 같은 다른 전기산화 공정보다 더 관심을 끌고 있으며, 이 중에서 양극 산화 공정의 가장 중요한 부분은 양극의 재료와 성분이다(Chen, 2004). 양극에서 중요한 성질은 전극의 활성도와 전기적 안정성인데, 이들 두 성질은 모순되는 점이 있어 두 인자들 사이에서 균형을 이루도록 전극 물질을 선정

하는 것이 매우 중요하다(Chen, 2004; Kim과 Park, 2009). 전기산화를 위한 전기분해 공정에서 양극(anode)은 Pt, Ru, Ir, Pd 및 혼합 성분 전극, BDD(boron doping diamond) 전극 등 다양한 물질을 이용하여 산화 성능과 내구성을 높이고자 다양한 연구를 진행하고 있다(Chen, 2004; Panizza 등, 2007; Park과 Kim, 2009). 반면, 음극은 수소발생이 일어나고 환원되는 전극이기 때문에 산화를 담당하지 않아 양극에 비하여 관심이 상대적으로 적었으며, 지금까지 스테인리스 스틸(Kim 등, 2012), Pt(Jin과 Lee, 2010) 또는 연철(Kim, 2006) 등이 주요 음극으로 사용되어 왔다. 최근 수소 발생을 촉진하기 위한 DSA 음극(Permelec Electrode LTD., 2013)이 개발되는 등 음극의 영향에 대한 관심이 서서히 나타나고 있다.

본 연구는 선박평형수를 효과적으로 처리하기 위한 전기분해 반응기에서 음극의 영향을 고찰하였다. 음극이 산화제 생성에 미치는 영향을 관찰하고 음극 표면에 부착되는 전극 부착물질을 조사함으로써 해수의 전기분해에 적합한 음극을 선정하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

반응기는 유리로 제작한 2 L 반응기를 사용하였으며, 전극 사이의 간격은 4 mm이었다. 양극은 모재인 티타늄에 Ru-Ti-Pd 3성분이 코팅된 메시형 전극을 사용하였다. 음극은 메시형 티타늄, Pt 코팅 전극, 수소발생전극(활성 음극)용으로 개발된 JP520(Ni-Pt-Ce) 전극을 사용하였다(Permelec Electrode LTD., 2013). 양극과 음극 모두 6.3 cm × 11 cm 크기의 전극을 사용하였다. 직류 전원 공급기(Hyunsung E&E, 50 V 20 A)를 이용하여 정전압 조건에서 전극에 전원을 5 A (전류밀도, 0.072 A/cm²)로 공급하였다. 산화제 생성 실험은 모두 교반기를 이용하여 완전혼합되는 조건에서 실험하였다. 실험은 해수와 1 psu(practical salinity unit, g/kg sea water)에 대해 실시하였다. 해수는 경남 창원시 장천항에서 채취하였으며, 염도 측정결과 28 psu로 나타나 시판용 천일염을 첨가하여 해수 농도를 평균 해수농도인 35 psu로 농도를 조절한 후 실험하였다. 1 psu는 증류수에 시판용 천일염을 첨가하여 제조하였다.

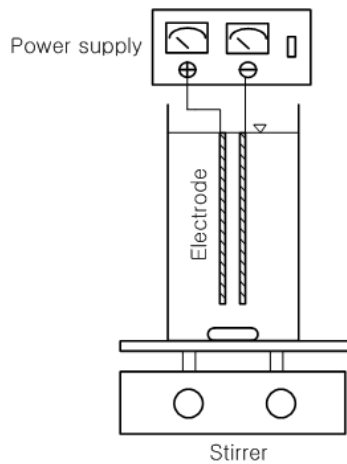


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical reactor.

2.2. 분석 및 측정

·OH(OH 라디칼)의 생성량을 직접적으로 측정한다는 것은 어려우므로, ·OH과 선택적으로 반응하는 것으로 알려진 N, N-dimethyl-4-nitrosoaniline (RNO)의 표백효과에 의해 ·OH의 존재를 확인할 수 있다(Li 등, 2009). RNO 농도는 UV-Vis spectrophotometer (Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RNO의 최대 흡수 파장인 440 nm에서 흡광도를 측정하여 농도로 계산하였다.

TRO (total residual oxidant)는 잔존하는 전체 산화제를 의미하는 것으로, TRO 농도는 수질분석기 (DR2800, HACH)를 이용하여 측정하였다. TRO는 DPD (N,N-diethyl-p-phenylenediamine)을 분광광도법(US EPA method 316)에 의거 530 nm에서 Br₂를 이용하여 정량하였다. 정량범위는 0~4.5 mg/L이며 정량한계는 0.02 mg/L이었다. SEM은 FESEM (field emission scanning electron microscope, HITACHI, S-4300)을 이용하여 전극의 표면을 촬영하였으며, 전극의 표면 물질은 EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy, HORIBA, 6853-H)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 음극 종류에 따른 TRO 생성능과 RNO 분해능

현재 일부 선박평형수 처리를 위한 전기분해 공정에

서 티타늄(Ti)을 사용하고 있으며, Ti 사용의 적절성을 평가하기 위하여 세 종류의 전극을 선택하여 음극 종류가 TRO 생성과 RNO 분해에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig. 2에 양극으로 Ru-Ti-Pd 전극을 사용하고, 음극으로는 Ti 전극과 내구성이 우수한 Pt 전극, 활성음극 전용으로 사용하는 JP520 전극을 사용하여 35 psu의 해수 농도에서 TRO 생성량을 측정하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 반응 2분까지 Ti 음극에서 발생하는 TRO 생성농도가 가장 낮은 것으로 나타났고 5분경 세 전극의 TRO 생성량은 470~480 mg/L로 비슷한 것으로 나타났다. 5분의 전기분해에 정전류를 인가하기 위한 평균 전압을 계산한 결과 Ti는 평균 20.8 V, 백금은 22.31 V, JP520은 22.1 V로 나타나 Ti의 전압이 가장 낮은 것으로 나타났다. 각 전극의 전기분해에 소요되는 전력은 각각 104 W, 111.6 W, 110.5 W로 나타나 Ti에 적용되는 전력이 가장 낮았으나 그 차이는 그다지 크지 않았다.

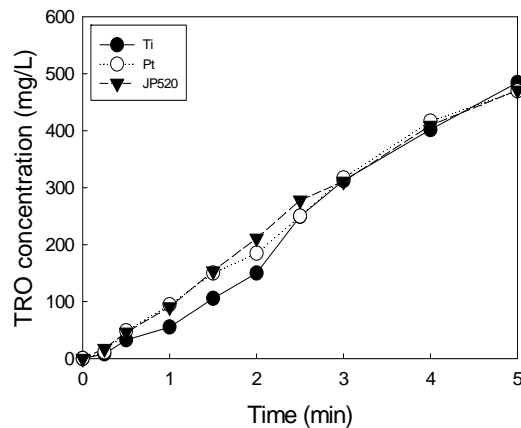


Fig. 2. Effect of cathode type on the TRO generation at 35 psu.

Fig. 3에 음극의 종류에 따른 RNO 농도의 변화를 나타내었다. Fig. 3에서 관찰된 것처럼 1.5분과 2분에서 Ti의 RNO 분해 경향이 다른 음극보다는 약간 높은 것으로 나타났으나 다른 시간에서는 비슷하였으며 음극의 종류에 따른 RNO 분해 경향은 큰 차이를 보이지 않는다고 판단되었다. RNO 분해 농도와 TRO 생성 농도를 비교한 결과 전극 별로 차이를 보이지 않아 Fig. 2에서 Ti 전극의 TRO 생성 농도 실험에서 반응 1~2.5분의 낮은

TRO 생성농도는 실험 오차 때문인 것으로 사료되었다.

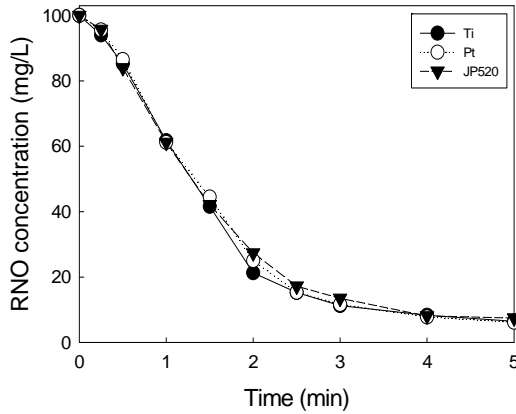


Fig. 3. Effect of cathode type on the RNO degradation at 35 psu.

1 psu의 농도에서 전극별 생성된 TRO 농도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 1 psu에서 전기분해 시간에 따라 각 전극에서 TRO 생성농도는 직선적으로 증가하는 것으로 나타났고 전극별 차이는 크지 않았다. 5분 경과시 전극의 TRO 생성농도는 234~250 mg/L 범위인 것으로 나타났.

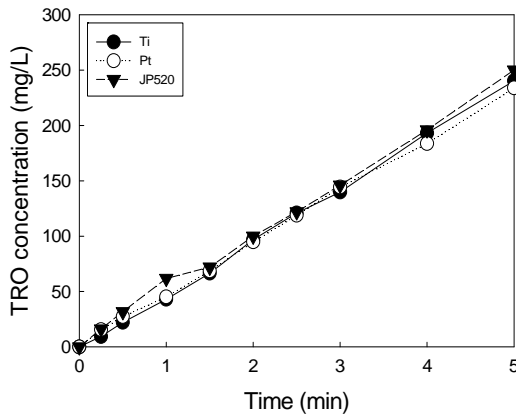


Fig. 4. Effect of cathode type on the TRO generation at 1 psu.

1 psu에서 RNO 분해능을 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. 1 psu에서 RNO 분해능은 TRO 생성 농도와 유사하게 전극별로 큰 차이는 없는 것으로 판단되었다. Fig.

4와 반응 1분경 JP520 전극의 TRO 생성농도와 Fig. 5에서의 Ti 전극의 낮은 RNO 분해농도는 Fig. 4와 Fig. 5를 종합적으로 고려해 볼 때 실험 오차인 것으로 판단되었다.

35 psu와 1 psu에서 TRO 생성능과 RNO 분해능을 고려해 볼 때 음극의 종류에 따른 성능 차이는 크지 않은 것으로 판단되었다. Yoo와 Kim(2011)은 전기분해 반응에서 NaCl 첨가량이 증가하면 유리 염소와 ClO_2 등의 염소계 산화제 생성 농도가 증가할 뿐만 아니라 과산화수소와 오존과 같은 산소계 산화제가 더 많이 발생하여 OH 라디칼 생성지표인 RNO 분해도 증가한다고 보고하였다. 같은 전류밀도에서 35 psu와 1 psu에서 생성되는 TRO 농도와 분해되는 RNO 농도가 차이는 것은 NaCl 농도 차이로 인한 생성 산화제 농도 차이인 것으로 판단되었다. 또한, 전기분해에서 산화반응을 담당하는 것이 양극이며 음극은 환원 반응이 일어나고 수산화이온이 발생하기 때문에 같은 양극을 사용하고 음극이 다른 본 실험에서의 음극별 생성 TRO 농도나 분해되는 RNO 농도가 큰 차이를 보이지 않는다고 판단되었다(Kim, 2006).

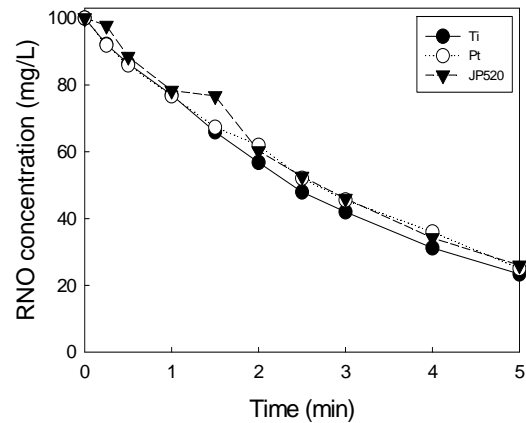


Fig. 5. Effect of cathode type on the RNO generation at 1 psu.

3.2. 음극의 표면 분석

NaCl을 첨가한 해수 조건(35 psu)과 증류수에 NaCl을 첨가한 1 psu 조건에서 각각 실험한 후 음극 표면을 SEM으로 촬영한 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 전극별 총 전기분해 시간은 2시간 이내였다. 전극 표면을 육안으

로 관찰한 결과, 활성음극인 JP520 전극은 군데군데 하얀 점들이 부착된 것이 관찰되었다. Fig. 6(a)의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 JP520 전극 표면에 하얗게 보이는 점들이 전극 표면에 부착한 이물질들이다. 크기는 보통 10 μm이며, 큰 것은 폭이 100 μm에 이르는 것도 발견되었다. Fig. 6(b)는 이를 1,000배로 확대한 사진으로 편평한 표면과는 다르게 하얗게 부착된 물질들이 관찰된다. Fig. 6(c)는 Ti 전극 표면을 150배 촬영한 것으로 JP202 전극보다는 훨씬 많은 부분에서 이물질들이 부착된 것을 볼 수 있었으며, 폭이 20 μm, 길이는 40~50 μm 인 것이 대부분이었다. Fig. 6(d)는 Ti 전극 표면을 350 배 확대한 사진으로 다양한 크기의 부착 물질들이 존재하는 것으로 나타났다. Fig. 6(e)는 Pt 전극을 1,000배로 촬영한 사진으로 부착된 물질이 거의 나타나지 않았다. 육안 관찰에서도 부착물질의 거의 보이지 않았다. SEM 촬영을 위해 샘플을 채취한 지점이 전극의 끝 부분이라서 부착물질이 관찰되지 않았을 수도 있지만, 육안으로 전체 전극을 관찰한 결과 부착 물질이 보이지 않았기 때문에 Pt 전극의 표면은 이물질이 아직 부착되지 않은 것으로 판단되었다. 부착 물질의 표면 덮임 정도는 육안과 SEM 관찰결과 Ti > JP520 >> Pt의 순서로 나타났다.

음극에서 물질이 석출되는 원리는 오래전부터 금속 회수 (metal recovery) 공정에 활용되어 왔다(Fleet, 1989). 전기 도금 공정에서는 불용성인 양극을 사용하고 음극에 도금할 금속을 넣고 도금액을 투입한 뒤 전기분해하면 음극에 도금 성분이 석출(deposition)되어 도금이 이루어진다(Yeum, 2013a). 음극에서의 물질 석출 현상을 이용하여 Zn이나 Mg 등의 금속을 희생 양극 (sacrifice anode)으로 이용하여 전기분해를 하면 양극이 소모되면서 음극인 철판에 달라붙어 피막을 형성하여 방식(anticorrosion, 防蝕)효과를 얻을 수 있다(Song 등, 2006). NaCl 등의 함유된 전해액에서 전기분해도 음극에 전해질 성분이 석출될 수 있다. 따라서 음극은 금속회수, 전기도금과 방식에서 보는 바와 같이 전기분해 시 수종의 물질이 부착하는 특징을 가지고 있다. Fig. 2~5를 보면 음극의 종류에 따른 TRO 생성농도나 RNO 분해는 차이를 보이지 않지만 2시간이라는 짧은 전기분해시간에서도 음극 표면에 이물질이 부착되는 전극이 나타났다.

3.3. 음극 표면 저항 분석

일반적인 전기 테스트기를 이용하여 음극과 양극을 임의로 7.5 cm 간격으로 두어 물질이 부착되는 양극과

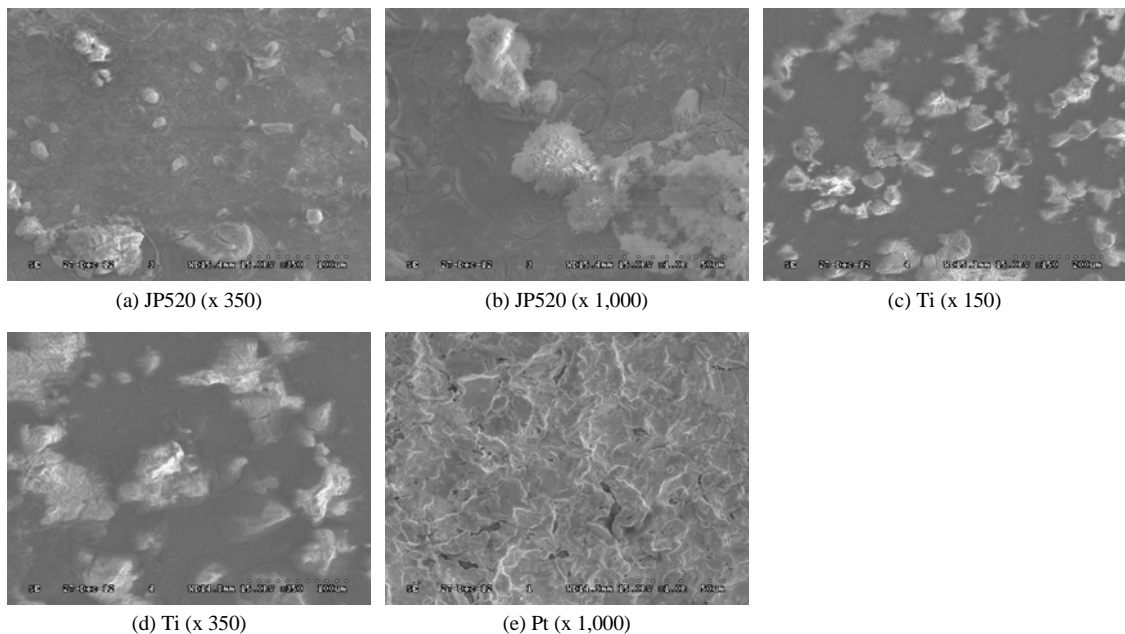


Fig. 6. Photographs of cathode after electrolysis experiments.

마주 보고 있는 음극 표면의 저항을 측정하였다. JP502 전극은 평균 2.3 Ω 로 나타났으며, 이물질이 부착되지 않은 음극의 뒤편은 0.5 Ω 로 나타나 전극이 오염되기 시작하여 전극의 표면저항이 변화되기 시작하였다는 것을 알 수 있었다. Pt 전극은 부착물이 부착되지 않은 쪽의 저항은 0 Ω 로 나타났으며, 오염물이 부착된 곳은 0.1 Ω 로 나타났다. 반면 Ti 전극은 음극 뒤쪽은 0.4 Ω 로 나타났으나 부착물이 부착된 곳은 over load(M Ω)로 나타나 전극의 표면이 부착물로 덮여 있음을 알 수 있었다. Ti 전극의 경우 이물질이 부착되지 않은 한쪽은 전극 저항이 적어 통전에 문제가 없었으나, 양극과 마주 보고 전기분해가 일어나는 쪽은 불과 2시간 정도의 전해시간에서 전기저항이 높아져 이를 해결할 방안이 필요한 것으로 나타났다.

3.4. 음극 표면의 EDX 분석

전기분해 실험 전의 JP520 전극 표면과 전기분해 후 JP520 전극의 표면에 부착된 부착물 표면을 EDX 측정하여 Table 1에 나타내었다. 전기분해 전, 원래 JP520 전극의 EDX 분석표에서 전극 성분으로 여겨지는 물질은 Ni, Ce, Pt이고 O는 이들 전극 물질이 전기로에서 생성되어 제조할 때 발생하는 산화물, S는 불순물로 판단된다(Kim 등 2002). JP520 전극에서 전기 분해 후 전극 표면에 생성되었던 부착물 표면을 EDX로 분석한 결과를 보면 원래 JP520 전극에서 관찰되지 않았던 성분이 새로이 검출되었는데 Mg, Al, Si, Cl, Ca, Zn, Zr 등이었다. 산소의 질량비는 원래 JP520 전극보다 증가하였고 C도 원래의 전극은 검출되지 않았는데, 8.82%나 검출되었다. 이 중에서 해수의 성분이라고 판단되는 것은 Mg, Al, Si, Cl, Ca, Zn, C이며, O의 경우 가장 큰 성분의 변화를 나타내었다(Naver, 2013). Zr의 경우 전극 성분도, 해수 성분도 아니므로 유사 성분이 중첩되어 Zr 피크로 나타난 것인지 1회의 EDX 측정으로 명확하게 판단하기는 어려운 것으로 판단되었다. 이와 같은 다양한 성분들이 부착한 것은 음극 실험이 시약용 NaCl에서 행해진 것이 아니라 해수+천일염에서 실험이 행해졌기 때문이라고 판단되었다. 전극 부착물에서는 전극 성분으로 추정되는 Pt는 전혀 검출되지 않았고 Ni와 Ce만 검출된 것으로 나타났다. 따라서 전기분해에 따른 전극 표면에서 해수 성분이 부착될 뿐만 아니라 전극 자체에 영향을 주어

전극 성분을 들뜨게 하고 결국 전극 성분이 모재인 Ti와 분리되어 전극이 부식되는 것으로 판단되었다(Liu 등, 2011).

Table 1. Composition of JP520 and attached materials on JP520 electrode

Element	Before electrolysis	After electrolysis
	Weight%	Weight%
C		13.49
O	23.53	54.43
P	0.69	0
Mg		3.53
Al		0.48
Si		4.72
S	0.44	0.39
Ca		0.18
Ni	7.05	10.55
Zn		2.01
Zr		5.83
Ce	26.78	4.38
Pt	41.51	0
Totals	100.00	100.00

Pt 전극의 전기분해 실험 전 전극 표면과 실험 후 전극 표면의 EDX 결과를 Table 2에 나타내었다. 전기분해 전의 Pt 전극표면의 경우 질량비는 O가 5.60%, Ti가 0.50%, Pt가 93.90%로 나타났다. 전기분해 후 해수 성분중의 하나인 C, Ca, Mg가 검출되었으며 O와 Ti의 질량비가 증가하였으며, Pt는 감소하는 것으로 나타났다. 이는 전극 표면에 다른 물질이 부착되었기 때문에 Pt 질량비가 감소된 것으로 나타났다. 전극 표면의 육안 관찰과 SEM 관찰에서는 보이지 않았던 전극 부착물질이 Ti나 JP502 전극과는 다르게 아직 입체의 형태를 띠지는 않으나 전극 표면에 막처럼 존재하며 시간이 더 경과하면 다른 전극처럼 볼록한 형태의 부착물질이 생성될 것으로 판단되었다.

Ti는 다른 물질이 코팅된 것이 아니라 100% Ti이기 때문에 전기분해 전의 Ti 전극의 EDX는 측정하지 않았으며, 전극 표면에 형성된 부착물질만 측정하여 Table 3에 나타내었다. JP520 전극과 같이 C, O, Na, Si, Cl, Ca, Sb 등이 새로이 검출되었으며 O 성분이 가장 많은

질량비를 나타내었다. Ti 성분은 29.03%로 감소하였다.

Table 2. Composition of Pt and attached materials on Pt electrode

Element	Before electrolysis	After electrolysis
	Weight%	Weight%
C	0	12.93
O	5.6	12.78
Ca	0	0.2
Mg	0	0.97
Ti	0.50	0.55
Pt	93.90	72.33
Totals	100.00	100.00

Table 3. Composition of attached materials on Ti electrode

Element	After electrolysis
	Weight%
C	5.78
O	53.84
Na	1.77
Si	0.37
Cl	4.80
Ca	3.39
Ti	29.03
Sb	1.02
Totals	100.00

백금 전극을 제외한 JP520 전극과 Ti는 다양한 성분들이 전극 표면에 부착하는 것으로 나타났으며, JP202 전극에 부착하는 물질이 더 많은 것으로 나타났다. 전극 표면에 부착된 물질 중 비금속 성분이 많이 부착되는 경우 3.3절의 음극 표면 저항 측정에서 나타낸 바와 같이 전기의 흐름을 막아 부도체를 형성하므로 결국 양극과 음극이 단락되어 단락부를 통해 다량의 전류가 흘러 고열이 발생하고 전극이 용융되는 현상을 초래할 것으로 예상된다. 실험한 세 음극 중 백금의 이물질 부착량이 가장 적고 활성음극인 JP520 전극도 이물질 부착물이 발생하고 Ti의 경우에는 몇 시간도 되지 않는 전기분해 시간에서 전극 표면에 침착할 정도로 많은 전극 부착물이 생성되기 때문에, 백금 전극을 사용하는 것이 전극 제조비

는 비싸지만 장기간의 운전시 오히려 경제성이 더 높다고 판단되었다.

음극의 종류와 전극 부착물에 대한 연구는 해수 조건에서 전기분해 시간을 동일하게 하는 조건에서 전기분해 시간에 따른 부착무게 변화와 성분 변화 및 전기저항을 전극의 수명이 종결되는 시점까지 측정하여 경제성을 최종 평가하여야 할 것으로 생각되었다.

4. 결론

선박평형수 처리를 위한 전기분해 시스템에 사용하기 위한 산화제 생성에 미치는 음극의 영향을 관찰하고 해수 성분과 전기분해가 음극에 미치는 영향을 조사하여 다음의 결과를 얻었다.

1) 35 psu의 해수 농도에서 Ti, Pt, JP520 세 음극의 TRO 생성능은 거의 유사한 것으로 나타났다. 5분의 전기분해에 정전류를 인가하기 위한 평균 전압을 계산한 결과 티탄은 평균 20.8 V, 백금은 22.31 V, JP520은 22.1 V로 나타나 티탄에 인가되는 전압이 가장 낮게 나타났다. 음극의 종류에 따른 RNO 분해 경향은 큰 차이를 보이지 않았다.

2) 2시간여의 전기분해 후 전극 표면을 SEM으로 관찰한 결과 JP520 전극(폭, 10 μm ~ 100 μm)과 Ti 전극(폭, 20 μm; 길이, 40 ~ 50 μm) 군데군데 점들이 부착된 것이 관찰되었다. 백금 전극을 촬영한 결과 부착물질이 거의 나타나지 않은 것으로 나타났다.

3) 전극 표면의 저항을 측정한 결과 전기분해 후 JP502 전극은 평균 2.3 Ω(전기 분해 실험 전, 0.5 Ω), Pt 전극은 0.1 Ω(전기 분해 실험 전, 0 Ω)으로 나타났다. Ti 전극은 over load(MΩ)(전기 분해 실험 전, 0.4 Ω)로 나타나 전극의 표면이 부착물로 덮여 있어 전기저항이 높아져 이를 해결할 방안이 필요하였다.

4) JP520 전극에서 전극 표면 부착물을 EDX로 측정한 결과 C, Mg, Al, Si, Cl, Ca, Zn, Zr 등의 성분이 검출되었으며, 산소의 질량비는 원래 JP520 전극보다 증가하였다. Ti 전극도 부착물질에서 다양한 성분들이 검출되었으며, Pt 전극의 경우 SEM 관찰에서는 뚜렷한 부착물질이 관찰되지 않았으나 전극 성분의 변화가 나타나 전극의 주성분인 Pt 표면이 다른 성분들로 덮이기 시작하였다는 것을 의미하였다.

참고문헌

- Chen, G., 2004, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Puri. Tech.*, 38, 11-41.
- Drogui, P., Elmaleh, S., Rumeau, M., Bemard, C., Rambaud, A., 2001, Oxidizing and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell, *Wat., Res.*, 35(13), 3235-3241.
- Han, K. H., 2009, Development present condition of ballast water processing unit processing, *Oceanic Korea*, 3, 88-94.
- Jin, H. S., Lee, J. H., 2010, Removal of Lead from seawater using electrolysis and coprecipitation method., *Kor. Soc. Environ. Eng.*, 32(2), 149-154.
- Jung, Y. M., Yoon, Y. J., Kang, J. Won, 2012, Performance of disinfection oxidants in electrolysis for ballast water treatment, *Kor. Soc. Wat. Qual. Kor. Soc. Wat. Wastewat.*, 2010 Joint Conf. Proceeding, 416-417.
- Kim, H. K., Jeong, J. Y., Shin, J. W., Park, J. Y., 2012, Removal of COD and T-N caused by ETA from nuclear power plant wastewater using 3D packed bed bipolar electrode system, *J. Kor. Soc. Wat. Wastewat.*, 26(3), 409-421.
- Kim, D. S., Park, Y. S., 2009, A study on the preparation of the dimensionally stable anode(DSA) with high generation rate of oxidants(I), *J. Environ. Sci.*, 18(1), 49-60.
- Kim, J. S., 2006, Electrochemical oxidation of representative inorganic and organic contaminants in an in situ electrochemical reactor, Doctoral dissertation, University of Washington, Washington, USA.
- Kim, K. W., Lee, E. H., Kim, J. S., Shin, K. H., Jung, B. I., Kim, K. H., 2002, Performance improvement of Ir oxide electrode for organic destruction, *HWAHAK KONGHAK*, 40(2), 146-151.
- Liu, Y., Liu, H., Ma, J., Li, J., 2011, Investigation on electrochemical properties of cerium lead dioxide anode and application for elimination of nitrophenol, *ELECTROCMICA Acta*, 56, 1352-1360.
- MK newa,, Ballast water, 2013, <http://news.mk.co.kr/newsRead.php?year=2013&no=687174>
- Naver encyclopedia of knowledge, 2013, <http://terms.naver.com/entry.nhn?cid=571&docId=916551&mobile&categoryId=3298>
- Panizza, M., Barbucci, A., Ricotti, R., Cerisola, 2007, Electrochemical degradation of methylene blue, *Sep. Puri. Tech.*, 54, 2007, 382-387, 2007.
- Park, S. H., Kim, I. S., 2004, Disinfection of harmful organism for ballast water using electrolytic treatment system, *Kor. Ins. Navi. Port Res.*, 2004 Annual Conf. Proceeding, 227-232.
- Park, Y. S., Kim, D. S., 2009, A study on the preparation of the dimensionally stable anode(DSA) with high generation rate of oxidants(II), *J. Environ. Sci.*, 18(1), 61-72.
- Permelec Electrode LTD., 2013, <http://www.permelec.co.jp/>
- Seo, W. H., Jeon, S. A., Kim, J. H., Lee, T. H., Sang, B. I., 2006, Electrochemical disinfection for ballast water treatment, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 28(11), 1162-1167.
- Song, H. Y., Lee, S. H., Han, J. M., 2006, SACP system design for moored merchant ships using temporary anodes, *Cor. Prot.*, 5(2), 9-63.
- Yeom, H. T., Yoo, H. R., Park, Y., S., H, H, I, 2013a, Surface preparation practical affairs, Revision, DongMyoung, Seoul, 20-35.
- Yeom, H. T., Yoo, H. R., Park, Y., S., H, H, I, 2013b, Surface preparation practical affairs, Revision, DongMyoung, Seoul, 450-457.
- Yoo, Y. E., Kim, D. S., 2011, Comparison of dye removal performance and oxidants formation of insoluble electrode, *J. Environ. Sci.*, 20(10), 1273-1284.
- Yoon, B. S., Rho, J. H., Kim, K. I., Park, S. K., Kim, H. R., 2005, Development of ballast water treatment technology(feasibility study of NaOCl produced by electrolysis, *J. Kor. Soc. Mar. Environ. Eng.*, 8(4), 174-178.