

BSPE99244-10712-3

CO₂와 전기분해를 결합한 고효율 환경친화적
선박평형수처리장치 개발

Ballast water management system
using CO₂ and electrolysis

2015.03.23

한 국 해 양 과 학 기 술 원

제 출 문

한국해양과학기술원장 귀하

본 보고서를 “ CO2와 전기분해를 결합한 고효율 환경친화적 선박평형수처리장치 개발”과제의 최종보고서로 제출합니다.

2015.03 .20

총괄연구책임자 : 최 근 형

참 여 연 구 원 : 서 민 호

“ : 차 형 곤

“ : 배 미 경

위탁연구기관명 : ○ ○ ○

위탁연구책임자 : ○ ○ ○

보고서 초록

과제고유 번호		해당단계 연구기간	2014.01-2014.1 2.31	단계 구분	
연구사업명	중사업명				
	세부사업명	신진연구자 사업			
연구과제명	대과제명	CO2와 전기분해를 결합한 고효율 환경친화적 선박평형수처리장치 개발			
	세부과제명				
연구책임자	최 근 형	해당단계 참여연구원수	총 : 4 명 내부: 1 명 외부: 3 명	해당단계 연구비	정부: 천원 기업: 천원 계 : 천원
		총연구기간 참여연구원수	총 : 명 내부: 명 외부: 명	총 연구비	정부: 천원 기업: 천원 계 : 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국해양과학기술원/ 선박평형수센터		참여기업명		
국제공동연구					
위탁연구					
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	
<ol style="list-style-type: none"> 1. CO2 주입에 따른 생물사멸 증가 확인함 2. 소독부산물 생성차이 확인 3. 선상포집 이산화탄소 활용가능 검증 4. 연구결과를 토대로 선박기인 CO2 저감방안과의 연계개발 과제 추진국내외 특허출원 및 기술이전 					
색인어 (각 5개 이상)	한 글	이산화탄소, 전기분해, 선박포집, 선박평형수, 위해생물,			
	영 어	Carbon dioxide, electro-chlorination, onboard capture, ballast water, invasive species			

요 약 문

I. 제 목

CO₂와 전기분해를 결합한 고효율 환경친화적 선박평형수처리장치 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

CO₂ 포집기술은 육상에서는 이미 상용화 수준이며 다만 효율증대가 문제화되고 있다. 이에 반해 포집된 CO₂ 활용기술은 매우 제한되어 있고 특히나 선박에서의 선상활용기술은 전무한 상태이다. 본 제안은 육상포집 이산화탄소와 또한 향후 CO₂ 선상 포집 기술 개발에 따른 이산화탄소 선상활용기술 (선박평형수) 적용 가능성을 평가하고자 함에 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

CO₂와 전기분해를 결합한 BWMS 개발
친환경적 고효율 (낮은 TRO 농도, 낮은 부산물, 높은 살균력) 성능 검증

IV. 연구개발결과

CO₂ 주입에 따른 생물사멸 증가 확인함
소독부산물 생성차이 확인
선상포집 이산화탄소 활용가능 검증

V. 연구개발결과의 활용계획

연구결과를 토대로 선박기인 CO₂ 저감방안과의 연계개발 과제 추진국내외 특허출원 및 기술이전

S U M M A R Y 및 KEYWORDS

We examined the synergistic effects of CO₂ injection on electro-chlorination in disinfection of plankton and bacteria in simulated ballast water. Chlorination was performed at dosages of 4 and 6 ppm with and without CO₂ injection on electro-chlorination. Testing was performed in both seawater and brackish water quality as defined by IMO G8 guidelines. CO₂ injection not ably decreased from the control the number of *Artemia franciscana*, a brine shrimp, surviving during a 5-day post-treatment incubation (1.8 and 2.3 log₁₀ reduction in seawater and brackish water, respectively at 6ppm TRO+CO₂) compared with water electro-chlorinated only (1.2 and 1.3 log₁₀ reduction in seawater and brackish water, respectively at 6ppm TRO). The phytoplankton *Tetraselmis suecica*, was completely disinfected with no live cell found at >4ppm TRO with and without CO₂ addition. The effects of CO₂ addition on heterotrophic bacterial growth was not different from electro-chlorination only. Total residual oxidant concentration (TRO) more rapidly declined in electro-chlorination of both marine and brackish waters compared to chlorine+CO₂ treated waters, with significantly higher amount of TRO being left in waters treated with the CO₂ addition. Total concentration of trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs) measured at day 0 in brackish water test were found to be 2- to 3-fold higher in 6 ppm TRO+CO₂-treated water than in 6 ppm TRO treated water. The addition of CO₂ to electro-chlorination may improve the efficiency of this sterilizing treatment of ballast water, yet the increased production of some disinfection byproducts needs further study.

(KEYWORDS : 이산화탄소, 전기분해, 선박포집, 선박평형수, 위해생물, Carbon dioxide, electro-chlorination, onboard capture, ballast water, invasive species)

C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction.....	1
Chapter 2. Current status of technological developments... ..	3
Chapter 3. Study results.....	6
Chapter 4. Achievement and contribution of the study.....	21
Chapter 5. Application of the study results	23
Chapter 6. References	23

목 차

제 1 장 서론	1
제 2 장 국내외 기술개발 현황	3
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과.....	6
제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도.....	21
제 5 장 연구개발결과의 활용계획.....	23
제 6 장 참고문헌.....	23
부록 1 : 기획과제 계획서 (현재 진행중)	
부록 2 : 논문 (Marine Pollution Bulletin Accepted)	

본 문

제 1 장 서론

제 1 절 연구개발의 필요성

1. 기술적 측면

가. 환경친화적 고효율의 선박평형수처리장치 개발 필요

선박평형수 처리장치로는 전 세계적으로 필터+ UV, 전기분해, 오존 방식이 가장 널리 쓰이고 있으나 서로 다른 기술적 제약을 가지고 있다. UV 필터 방식은 환경 친화적이나 탁도가 심한 환경에서의 처리능력 부족 및 생물사멸과 관련한 효율 검증방법의 문제로 미국에서 형식승인이 보류되고 있다. 또한 최근 연구에 따르면 UV도 수처리시 활성물질을 다량 배출하고 있다.

전기분해 방식은 효율이 높으나 높은 부산물 생성에 따른 독성 발현 및 추가 중화 필요하다. 또한 생물사멸을 위해 고농도의 TRO 주입에 따른 전력 사용량이 문제이다.

오존의 경우 순간 살균력은 좋으나 현재의 육상시험처럼 다량의 유기물 함유 시 잔류염소량의 급격한 분해로 지속성이 없어 생물의 재성장이 문제가 되고 있다. 하이브리드 모델들이 개발되고 있으나 전력사용량과 높은 독성을 지닌 부산물 생성 해결이 큰 관건이다.

2. 경제·산업적 측면

평형수 내의 외래생물종이 항만을 통해 타 해역으로부터 들어옴에 따라 야기 되는 생태계 교란은 이미 오래전부터 입증되어 왔으며, 평형수는 전 세계적으로 매년 100억 톤 이상이 이동되고 있다고 추정되고 있다.

평형수내 생물종의 국가간 이동으로 인하여 나타나는 문제는 생태계 교란 뿐 만 아니라 연안 산업이나 다른 상업적 활동 또는 자원에도 큰 피해를 유발시키고 있고 미국에서는 해마다 약 미화 1,380억불 규모의 경제피해가

외래 생물종에 의해 유발되는 것으로 보고되고 있다.

현재 IMO 기준을 만족하는 선박평형수처리설비의 시장을 약 80조원으로 예측하고 있다 (MEPC 63/INF.11). 특히 IMO기준 및 미국기준이 강화될 경우 처리설비의 성능고도화가 발생되며, 선박에 설치된 처리설비의 비용은 증가될 것으로 예상된다.

따라서 강화된 기준인 미국 Phase II 기준이 발효되면 시장은 현재의 규모보다 훨씬 증가할 것으로 판단된다.

3. 사회·문화적 측면

해양수산부에서 IMO 평형수 관리 국제협약의 집행을 위해, “선박 평형수 관리에 관한 법률”을 제정하였고, 이 법에 의하면, 해양과학에 관한 전문연구기관(해과원)이 평형수 등으로 인한 유해수중생물의 유입을 통제하기 위하여 다음과 같은 연구를 종합적으로 수행하도록 되어있다.

- (1) 선박의 평형수 교환 및 주입금지 해역 지정의 적정성
- (2) 선박의 평형수에 따른 토착수중생물의 교란현황
- (3) 선박의 평형수 처리기술의 개발
- (4) 외국과 면제협정을 위해 필요한 조사 등

IMO 나 USCG는 단순 생물사멸능력만 아니라 처리장치의 환경친화성도 매우 심사를 강화하는 추세이다 (예, GESAMP New Methodology, new MEMPAC Protocol).

현재 세계 평형수처리장치 시장의 약 절반을 차지하고 있는 우리나라가 보다 환경 친화적 기술개발에 노력하여야 한다.

4. 기관 고유기능 발전과의 연관성

정부출연연으로서의 산업체의 needs 에 부합하는 연구개발 수행하고 있으며, 이는 선박의 CO2포집기술과의 연계성이 있다.

선박평형수센터의 고유기능 (정부형식승인 및 R&D수행)과의 연계가 있고, 육선상시험 등 정부형식승인 시험외 장치개발을 통한 센터의 연구 및 개발 능력 강화 할 수 있다.

제 2 장 국내외 기술 개발 현황

제 1 절 국내·외 연구 개발동향

1. 개발 현황

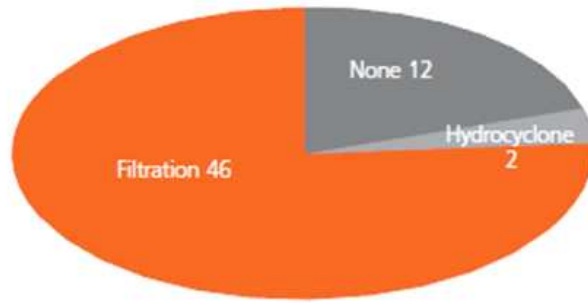
현재 미국의 경우 UV 가 대체를 이루고 있고 기타 나라의 경우 전기분해가 주를 이루고 있다(Lloyd's Register 2012). 최근 AQUARIUS® EC 평형수처리설비의 최종승인 신청서(MEPC 65/2/1, 네덜란드 제출), Van Oord 평형수처리설비의 기본승인 신청서(MEPC 65/2/2, 네덜란드 제출), REDOX AS 평형수처리설비의 기본승인 신청서(MEPC 65/2/3, 노르웨이 제출), OceanDoctor 평형수처리설비의 최종승인 신청서(MEPC 65/2/6, 중국제출)이 IMO에서 최종 승인되었다.

HyCator® BWT Reactor 시스템의 기본승인 신청서(MEPC 65/2/7, 인디아 제출) 는 승인 받지 못하였고, PERACLEAN® Ocean을 사용하는 평형수처리설비(SKY-SYSTEM®)의 최종승인 신청서(MEPC 65/2, 일본 제출) 승인이 거절었다.

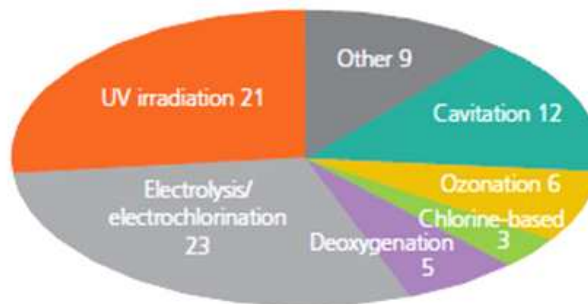
현재 국내 대기업, 중기업 중심으로 개발 및 IMO 승인 신청이 이루어지고 있으며, USCG 승인된 제품은 전무하다 (현대, 삼성, 선보, KTM Marino, 화승, NK, 파나시아). 그리고 약 10개의 제품이 IMO 최종승인을 거쳐 국내형식승인을 받았다. 현재 KTM Marino가 우리원 육상시험설비 시험을 끝내고 IMO 최종승인 서류 접수중이며 현재 화승, 선보제품이 현재 시험 중이다. 대부분 기존의 전기분해, 오존 처리방식이다(기존 제품들과의 차별화 부족).

2. 연구현황

다양한 기술들이 실험실 수준에서 연구되고 있으며, 조합된 기술들도 테스트되고있음 오존, UV, Ultrasound, 과산화수소를 비교하였을 경우 UV+US와 UV+H2O2가 저염분 동물플랑크톤의 경우 가장 사멸효과가 좋은 것으로 나왔



(a)



(b)

그림 1 전세계 BWMS 장치 전처리 및 본처리 방식

현황 (Lloyd's Register 2012)

다(Viitasalo et al. 2005). 하지만 과산화수소의 경우 저온에서 분해가 잘 안되는 단점이 있어 IMO 최종승인이 거부 당하였다(PERACLEAN 제품). 또한 항상 lab-scale 실험을 full-scale BWMS 장치로의 산업화는 매우 힘든 과정이다.

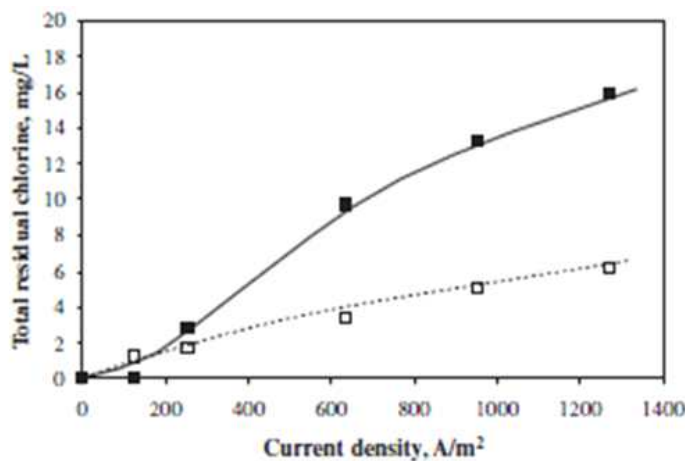


그림 2 전기분해시 전류량과 TRO 농도와의 관계 (Lacas et al. 2013)

현재 Techross (주)에서 국정과제를 수입하여 기존 처리방법에 대한 고찰 및 차세대 처리장치 개발 중이며(내부보안으로 인해 자료 접근 불가), 오존과 전기분해를 결합한 처리방법이 개발되었다(Jung et al. 2013). 하지만 전력사용과 과도한 부산물 생성이 문제가 되고 있다(저자 교신).

제 2 절 지금까지의 연구 개발현황

선박평형수연구센터에서는 정부형식승인 시험 및 관리기관으로서의 역할 수행하고 있으며 이와 관련 다양한 시험결과 및 기술에 대한 평가 가능하다. 시험참여로 인한 시험 분석에 대한 다양한 노하우 축적하였고 각 BWMS 특성별 시험결과에 대한 평가가 가능하다.

제 3 절 현기술 상태의 취약성 및 앞으로의 전망

1. 부산물 생성

높은 부산물 생성에 의한 제 2차 환경오염에 따른 BWMS 신뢰성 저하를 일으킨다.

2. 생물사멸능력

다양한 기술이 가지고 있는 장점 및 단점이 있으며, 이러한 생물사멸 단점을 보완한 기술 요구. 특히 미국의 USCG Phase II 기준을 만족시키기 위한 기술개발 노력 필요하다.

3. 앞으로의 전망

선진국의 높은 환경친화성요구에 따른 환경안전성에 대한 검증이 강화될 것으로 예상고, USCG에서 요구하는 짧은 holding time이 필요한 기술개발 요구할 것이다. MARPOLE이나 IMO에서 요구하는 Black carbon 또는 선박기인 CO2 저감기술과의 연계성 도모시 생물사멸의 효과가 높을 경우 매우 좋은 기술이 될 것이다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 실험 및 방법

1. 전기분해식 염소 처리와 CO₂ 주입 시스템

전기분해식 염소 처리 시스템은 경남 거제시 장목면의 한국해양과학기술원 남해연구소에 위치한 부두(34° 59'38.10"N, 28° 40'28.05"E)에서 실시하였다. 전기분해요법 실험에 앞서서 실험 조건은 다음과 같다.: tank volume 1m³, 전압을 주어 TRO 6을 유지시키고 CO₂를 100 mL min⁻¹의 유량으로 주입하여 pH 6 으로 감소시켰고, 해수(salinity >32)와 기수(salinity = 15)에서 실험 하였다.

2. 실험수 준비

해수(salinity > 32)와 기수(salinity = 15)의 조건인 실험수는 IMO G8 guidelines(IMO, 2008)에 따라서 준비하였다. 장목만에 있는 부두 위의 무독성 polyethylene 재질의 1 m³ tank에 장목만 해수의 표층수를 pumping하여 실험수를 준비 하였다. 기수조건을 위한 실험수(salinity = 15)는 장목만 해수를 수돗물과 희석하였고 수돗물의 TRO를 제거하기 위해 하룻밤 방치하였다. 수온은 15°C 이하일 경우 자동수온조절장치(LifeTech Inc., China)로 15°C 까지 올렸다.

3. 화학 성분의 첨가와 생물 실험

해수 실험 5회와 기수 실험 5회로 총 10회의 실험을 하였고, 각 실험은 5일 동안 지속되었다. 짧은 기간 동안 완전한 실험을 끝내지 못하였지만, 실험은 4개월 동안 걸쳐 진행 되었고, 주기적으로 장목만의 환경적 특성을 조사 하였다(표 1). 장목만은 낮은 농도의 용존 유기 탄소 (DOC, <2 ppm, 표 1)과 입자성 유기 탄소 (POC, 1-2 ppm, Dr Jang, personal comn)을 함유하고 있다. IMO G8 guidelines(IMO,2008)에서 필요한 DOC, POC와 총 부유 물질 (TSS,total suspended solids)의 실험조건을 충족시키기 위해, glucose

(Sigma-Aldrich Co., 해수 3.3g m^{-3} 와 기수 13.3g m^{-3})와 Starch(Sigma-Aldrich Co., 해수 5.3g m^{-3} 그리고 기수 66.7g m^{-3})를 첨가하였다. 이 화학 성분의 첨가는 기수에서 $>50\text{mg L}^{-1}$ TSS 와 $>5\text{mg L}^{-1}$ DOC 그리고 해수에서 $>1\text{mg L}^{-1}$ TSS 와 $>1\text{mg L}^{-1}$ DOC를 요구하는 IMO G8 guideline의 실험수 조건을 만족하였고 CO₂ 주입 실험 수행은 남해연구소에 위치한 부두의 실험 설비에서 적용하여 수행하였다.

guideline은 또한 풍부한 플랑크톤의 수준을 정해 놓았다 : $>50\ \mu\text{m}$ 인 생물은 $105\ \text{individuals m}^{-3}$ 그리고 $10\text{-}50\ \mu\text{m}$ 플랑크톤은 $10^3\ \text{individuals m}^{-3}$. IMO G8 guideline 조건에 맞도록 zooplankton ($>50\ \mu\text{m}$)으로 대표적인 물고기 치어의 먹이인 *Artemia franciscana* 를 사전에 배양하여 실험수에 첨가하였고, phytoplankton($10\text{-}50\ \mu\text{m}$)으로 해양 녹조 생물인 *Tetraselmis suecica* 를 실험수에 첨가하였다(표 1). *Artemia franciscana*는 (INVE aquaculture, <http://www.inveaquaculture.com/>) 탈수된 cysts에서 부화 되었다. 수조에서 2 일 동안 $18\text{-}20^\circ\text{C}$ 의 수온을 유지하였고 일정한 유량으로 연속적인 폭기를 하였다 (Madhu, 2009). 갓 부화된 *Artemia franciscana*는 조심스럽게 남아 있는 cysts에서 분리 하였다. 푸른 미세조류(녹조식물;Chlorophyta)인 *Tetraselmis suecica*는 Chlorland Inc. (Geoje, Korea)에서 공급 받았으며, *Tetraselmis suecica*는 20°C 의 f/2 Guillard medium에서 지수적 성장기에 도달 할 때까지 며칠 동안 LD(light-dark) 12:12 환경에서 성장하였다. phytoplankton 배양 시 이용된 천연 해수(pH 8.3)는 $0.7\ \mu\text{m}$ 공극의 멤브레인을 통해 여과 시키고 20분 동안 121°C 에서 멸균하고 플랑크톤 배양에 사용하기까지 4°C 에서 보관 하였다. 배양된 zooplankton과 phytoplankton은 1m^3 해수 또는 기수로 된 실험수가 전기 분해식 염소처리 시스템으로 처리되기 바로 이전에 첨가 되었다. 실험수는 실험 동안에 산소를 제공하고 수층 전체를 혼합하기 위하여 하부에 폭기 장치를 설치하여 폭기를 하였다.

4.대조군과 CO₂ 주입을 이용한 생물 처리 및 전기 분해- 염소 처리 시스템

대조군으로 이용하기 위해 시스템의 작동 없이 phytoplankton과 zooplankton을 포함한 실험수(200L)를 전기분해식 염소처리 시스템을 통해

pumping시켰다. 또 다른 400L의 실험수는 두개의 TRO levels(4ppm과 6ppm)로 전기분해식 염소처리시스템을 통하여 펌핑 되었다. 마지막으로, CO₂ (purity >99.9% by volume, Korea Industrial Gases Ltd., Korea)는 PE-air tube (직경 8mm)를 통해 실험수 line 으로 주입되었다. CO₂와 해수 혼합물(400L)은 주입되고 나서 두 개의 TRO levels(4pp과 6ppm) 전기분해 시스템을 통과 하였다. CO₂ 주입량은 정밀 니들 밸브 KOFLOC 고급 유량계에 의해 조절 하였다 (MODEL RK1200, Kojima Instruments Inc., Japan).염소 처리 챔버에 실험수가 통과 하였을 때, control과 처리수는 0.5m³ tank에 배출 되었다. 물의 몇 리터는 소독 부산물의 화학적 분석을 위해 기수 실험의 한번에서 day-0 배출수로부터 DURAN aber glass bottles에 채취 하였다(DURAN Group GmbH, Mainz, Germany).

5.수질 조건 측정

YSI 6000 Sonde (YSI Incorporated, Yellow Springs, OH 45387, USA)는 각각의 처리 사이클 동안 시험 수조에 넣었다. 실험수의 수온과 염분은 각각의 실험 전에 측정하였다. 처리수의 총 잔류 산화제 (total residual oxidants, TRO)의 농도는 해수의 TRO의 측정을 위하여 권장하는(Buchan et al., 2005) 화학비색계의 DPD-method(Hach Method 8167)으로 측정을 하였다. 처리수는 10분 간격으로 500mL 유리 비커에 채집하였다. N,N-diethyl-p-phenylendiamin (DPD)의 산화를 바탕으로한 방법으로 강한 산화제의 존재 하에서 분홍색의 Wurster-양이온으로 변화한다. 색의 강도는 산화제의 농도에 비례한다. 색의 광도는 Hach DR/2000 분광 광도계로 측정하였다(Hach Company, Loveland, CO, USA).control과 처리수는 또한 pH로 측정하였다(Thermo Orion Model 720, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham MA, USA).

6.플랑크톤의 샘플링과 분석

실험의 각 사이클에서 zooplankton을 위한 10L의 시료를 채취하고, phytoplankton은 1L,그리고 박테리아에 대한 시료는 1L 멸균 채수병에 채취 하였다. 플랑크톤과 박테리아의 day 0 값을 구하기 위한 대조군과 처리수 시

료는 아래에 설명하는 바와 같이 채취하고 몇 시간 이내에 처리 되었다. 다른 대조군과 처리수 시료는 5일 동안 암실에서 15°C로 설정한 인큐베이터에 보관 하였다. 배양 끝에 10L의 시료와 1L의 시료를 꺼내고, 10L PP재질의 항아리 형 Bottle 에서의 물로부터 pH와 TRO를 측정하기 위해 500ml의 유리 비커에 분배 하였다. 해수와 기수의 다섯 사이클 중 하나에서, 1일 마다 pH와 TRO의 변동을 조사하기 위해 매일 pH와 TRO를 측정 하였다. 대조군과 처리수의 물에서 플랑크톤은 같은 염분의 물에 잠긴 채로 32 μ m Nylon mesh net를 통해 여과 농축하여 *A. franciscana* 와 5 μ m Nylon mesh를 통해 여과 농축하여 *T. suecica*.를 채취 하였다. net에 농축된 zooplankton은 부드럽게 Bogorov-Rass counting chamber에 분배 되었다. 10L 물 전체는 280-440 mL로 농축시키고, 10-30mL는 day 0에 측정하고 day 5에 대한 zooplankton은 농축한 전체를 측정하였다. zooplankton의 생존은 Zeiss Stemi SV11 입체 현미경에서 부속기관 움직임을 기본으로 관찰하였다(E729, 2007; E1440, 2012).

phytoplankton을 위한 1L의 시료는 200-400mL으로 농축 하였다. *T. suecica*의 Live/dead 염색은 Fluorescein diacetate (FDA)로 수행하였고 Sigma Chemical (Louis, MO, USA)에서 구입 하였다. FDA는 Live cells의 비형광 FDA를 녹색 형광 플루오레세인 대사물질로 변환하여 흡수 된다. FDA stock solution은 5 mg mL⁻¹의 농도로 Regent 등급의 dimethylsulfoxide (DMSO)와 혼합 하여 제조 하였다(Agustí and Sánchez, 2002). 각 시료는 시료 3mL에 working solution 100 μ L 첨가하여 염색하였다(final concentration: 1.7 μ g mL⁻¹FDA). 염색 샘플은 계수하기 이전에 차갑고 어둡게 최소한 10분 동안 유지 하였다. 시료 1mL을 Sedgewick-Rafter counting chamber 위에 분주 하였고 Axiostar Plus 형광현미경으로 대조군의 물과 처리수 전체를 X 100에서 10 fields를 계수하였다(Zeiss Inc., Oberkochen, Germany).

heterotrophic bacteria 분석 시험을 위해서, 0.1mL의 시료를 Marine Agar를 함유하는 Petri plates 위에 'L' 자형 spreader를 이용하여 펼쳤다 (Difco™ Marine Agar 2216, BD Co., New Jersey, USA). 접종 후 plate는 48시간 동안 28±2 °C의 조건에서 뒤집어서 배양 하였다. 콜로니를 계수하고, 개체수는 샘플 1mL 콜로니 형성 단위 (colony forming units, CFU)로 표현 하였다.

7. 소독 부산물(disinfection byproducts, DBPs)의 화학 분석

DBPs의 샘플 채취와 평가를 위한 샘플의 처리는 표 2에 나와 있는 표준 절차를 따랐다. Trihalomethanes (THMs)은 GC-MS 검출과 US-EPA 524.2 (EPA, 2007)에 따라 purge와 trap 방법으로 분석 하였다. Haloacetic acids (HAAs)는 US-EPA 552.2 (rev.2)에 따른 액-액 추출 및 유도체화(derivatisation) 후 GC-MS에 의해 결정 하였다(EPA, 1995a).

제 2 절 결과

1. 실험 수의 환경적 특성

실험수는 만의 물로 실험하는 동안 해수의 수질은 이 기간 동안 약간의 담수의 유입이 있는 것을 보여 준다(표 1). 해수의 온도가 점차 증가하지만, 염분은 기간 동안 비슷하게 유지하였다. 용존 유기 탄소는 $<2 \text{ mg L}^{-1}$ 로 낮았고, phytoplankton 바이오메스가 상당히 변화함에도 불구하고 표층수와 저층수의 작은 수직 차이가 단조로웠다.

2. CO₂ 추가와 소비 전력

전기분해식 염소처리에 CO₂의 첨가와 소비 전력을 단순한 전기분해식 염소처리와의 소비 전력과 비교 하였다(그림. 3a). CO₂를 첨가한 전기분해식 염소처리와 단순한 전기분해식 염소처리 사이의 소비 전력의 의미 차이는 찾을 수가 없었다(Analysis of Covariance, $p=0.42$). 해수보다 동일한 TRO Level 생성 시 기수 조건에서는 더 많은 전력이 필요 하였다(그림. 3b).

3. pH와 TRO의 감소

5일간 암실 인큐베이터에 있었던 해수와 기수의 대조군 모두 pH는 점차적으로 감소하였다(그림. 4a,b). day 0의 해수 pH는 전기분해-염소처리가 된 즉시 약 1만큼 떨어지고 기수는 약간 더 떨어 졌다. 처리된 해수와 기수 그리고 CO₂ 와 전기분해-염소처리 모두 낮은 pH를 보여 주었지만 이것들의 pH는 실험 종료 5일째에 점차적으로 약 7 까지 복구되어 유지 되었다. 또한 시간이 지남에 따라서 기수시료에서 pH의 복구가 관찰 되었다($n=4$, 그림. 4 b).

CO₂ + 전기분해-염소처리 또는 단일 전기분해-염소처리 양쪽의 처리수들 모두 첫날에 TRO가 빠르게 감소하였다. 단일 전기분해-염소처리를 한 해수와 기수는 감소가 더 뚜렷했다(그림.4c, d). TRO 농도의 초기 감소 후에는 서서히 감소했거나 5일 관찰 기간 동안 거의 같은 수준을 유지 했다.

day 5에 pH는 처리수 사이에 작지만 차이가 있었고 대조군(pH=7.8)보다 TRO 6ppm + CO₂이 약간 더 낮았다, 나머지 처리수들도 유사한 pH 값을 보여 주었다.(그림.5a)

기수 조건의 6ppm TRO + CO₂의 처리수가 day 5에 남아 있는 TRO는, 약 2.0ppm(n=4, 그림. 5 b)이고 CO₂ 첨가 없이 처리된 물보다 4배 높았다.(0.5ppm, 그림.5 b)

4. 소독부산물(DBPs)

DBPs 분석은 오로지 day 0에 기수조건의 시료를 채취하여 실시하였다.DBPs 중 trihalomethanes (THMs)과 haloacetic acids (HAAs)의 총 농도는 기수조건에서 6ppm으로만 처리된 물 보다 6ppm + CO₂로 처리된 물이 약 2-3배 이상이 발견되었다. 특히, tribromoacetic acid은 CO₂와 함께 처리하지 않은 물 보다 약 3배 이상으로 24ppm의 가장 높은 부산물이었다. 다른 HAAs들은 CO₂ 주입으로 dichloroacetic acid, trichloroacetic acid 그리고 dibromoacetic acid 가 증가했다. THMs중에서는 오로지 tribromomethane이 CO₂주입으로 증가함을 볼 수 있었다.dibromoacetonitrile 과 tribromoacetonitrile은 둘 모두 반으로 떨어졌다. 다른 DBPs는 검출 한계 이하로 발견되거나 CO₂ 주입 하지 않은 것과 주입 하였을 경우에서 둘 모두 유사하게 남아 있었다.

5. 생물학적 처리 효과

해수와 기수에서 CO₂ 첨가는 Marine Agar에서 Heterotrophic bacterial 콜로니 형성(CFUs/mL)에 다양한 결과를 보여 주었다(표 3). 비록 CO₂ 첨가와 4ppm과 6ppm TRO level 사이에서 박테리아 CFUs가 분명한 감소가 관찰 되지 않았다. 박테리아 CFUs는 해수와 기수 시험 모두 오로지 6ppm에서 처리

한 것보다 CO₂ + TRO 6ppm에서 처리된 샘플들이 더 일관성 있었다. 모든 phytoplankton이 효과적으로 4ppm에서와 이상의 TRO에서 소독된 *Tetraselmis suecica*의 경우, CO₂ 주입의 시너지 효과는 확인 할 수 없었다 (그림 6). phytoplankton의 대부분은 day 0일 때 가장 농도가 낮은 처리수 (TRO 4ppm)에서 생존하지 않았고, 전기 분해 처리를 한 모든 phytoplankton cell은 시료 day 5에서 생존하지 않았다. 인큐베이터에 보관한 대조군의 마지막 day5에서 초기 phytoplankton의 >70%가 생존했다. 해수(그림 7a, n=5)와 기수(그림. 7b, n=4)에 대한 실험의 마지막(day 5)에서 *Artemia franciscana* 존재비는 해수와 기수 양쪽 다 CO₂ 없이 6ppm에서 처리한 것보다 6ppm + CO₂ 처리가 일관적으로 낮았다. 유사한 패턴이 단일 4ppm 처리보다 4ppm + CO₂ 처리에서 보다 적은 생물이 남아 있는 것을 관찰하였다. 4ppm + CO₂ 처리에서 존재 숫자는 해수와 기수 모두 6ppm TRO에서 존재하는 것과 필적했다.

표 1 Environmental characteristics of the Jangmok Bay in 2014 during the experimental period from which test water was drawn.

Month	Date	Temperature (°C)		Salinity		Dissolved oxygen (ppm)		pH		Secchi Depth (m)	Chla (µg L ⁻¹)	DOC (mg L ⁻¹)	
		surface	bottom	surface	bottom	surface	bottom	surface	bottom			surface	bottom
Jan	3	8.0	7.7	33.1	33.2	10.2	9.5	8.0	8.0	5.0	4.8		
	9	7.4	7.5	33.2	33.2	10.8	10.6	8.1	8.1	2.1	8.9	1.2	1.2
	16	6.0	5.9	33.4	33.4	10.5	10.5	8.1	8.1	3.0	5.7		
	23	6.2	6.1	33.5	33.4	9.9	10.2	8.1	8.1	3.5	2.9	1.3	1.1
	28	7.0	6.9	33.4	33.4	10.0	10.1	8.1	8.1	4.0	1.3		
Feb	7	6.7	6.7	33.5	33.5	9.4	9.5	8.1	8.1	4.0	2.1	1.4	1.2
	14	6.3	6.2	33.4	33.4	9.7	9.6	8.2	8.2	4.5	1.5		
	20	6.9	6.7	33.5	33.5	9.7	9.4	8.2	8.1	4.2	1.6	1.6	1.3
	26	7.7	7.5	33.4	33.6	9.7	9.4	8.1	8.1	4.5	1.1		
Mar	7	7.9	7.7	33.5	33.5	8.7	8.7	8.0	8.0	4.0	1.5	1.5	1.3
	14	8.2	8.5	32.8	33.5	10.2	9.7	8.1	8.2	4.5	1.3		
	21	9.5	9.4	33.3	33.3	9.9	10.1	8.1	8.1	4.0	2.5	1.2	1.2
	28	11.5	10.5	33.0	33.3	10.0	9.5	8.1	8.1	4.5	2.2		
Apr	4	11.1	11.1	33.2	33.1	9.3	9.1	8.1	8.1	4.5	2.7	1.6	1.0

	10	13.7	12.0	32.9	33.1	9.6	9.4	8.1	8.1	3.5	0.6		
	18	14.0	12.9	32.5	33.2	8.8	8.7	8.1	8.1	3.7	8.7		
	24	15.1	13.3	33.2	33.2	9.4	8.8	8.2	8.3	4.0	1.2	1.6	1.6
	30	14.8	14.3	31.9	33.2	8.4	6.6	8.1	8.0	4.5	10.6		
May	9	18.5	15.9	33.8	34.0	9.2	8.7	8.2	8.2	3.0	1.4	1.4	1.9
	15	17.3	16.4	33.2	33.4	9.1	8.1	8.1	8.1	3.0	2.2		
	26	19.6	18.4	32.7	33.0	8.0	7.6	8.1	8.2	6.0	3.3		
	30	20.9	18.6	32.9	33.1	8.0	6.5	8.2	8.3	5.0	1.3		

Figure 2 Disinfection byproducts (ppm) produced during electrolysis of brackish water condition set at 6 ppm for total residual oxidants concentration with and without CO₂ injection into water prior to electro-chlorination

Compounds	6 ppm	6 ppm + CO ₂
Trihalomethanes (THMs)		
Trichloromethane	<detection limit	<detection limit
Dichlorobromomethane	<detection limit	<detection limit
Dibromochloromethane	0.73	0.83
Tribromomethane	4.38	8.29
1,2,3-Trichloropropane	<detection limit	<detection limit
Total THMs	5.11	9.12
Haloacetonitriles (HANs)		
Monochloroacetonitrile	0.14	0.14
Monobromoacetonitrile	0.43	0.36
Trichloroacetonitrile	<detection limit	<detection limit
Dichloroacetonitrile	0.83	0.76
Bromochloroacetonitrile	0.7	0.57
Dibromoacetonitrile	3.78	1.54
Tribromoacetonitrile	1.94	1.19
Bromodichloroacetonitrile	<detection limit	<detection limit
Dibromochloroacetonitrile	<detection limit	<detection limit
Total HANs	7.81	4.57
Miscellaneous DBPs		
Chloropicrin	0.35	0.35
Haloacetic acids (HAAs)		
Monochloroacetic acid	<detection limit	<detection limit

Monobromoacetic acid	<detection limit	<detection limit
Dichloroacetic acid	3.74	5.23
Dalapon	<detection limit	<detection limit
Trichloroacetic acid	0.73	2.43
Bromochloroacetic acid	<detection limit	<detection limit
Dibromoacetic acid	1.34	4.6
Bromodichloroacetic acid	<detection limit	<detection limit
Chlorodibromoacetic acid	<detection limit	<detection limit
Tribromoacetic acid	7.81	24
Total HAAs	13.62	36.2

☞ 3 Heterotrophic bacterial colonies (\log_{10} CFUs/ml) on Marine Agar for seawater and brackish waters treated differently. Note that bacterial CFUs at 6ppm of total residual oxidants (TRO) and CO₂ were more consistent than those treated with 6ppm of TRO only. sd: standard deviation(n=3)

	Treatment	Trial 1		Trial 2		Trial 3		Trial 4	
		CFU/ml	sd	CFU/ml	sd	CFU/ml	sd	CFU/ml	sd
seawater	Control	>4.0	—	>4.0	—	>4.0	—	>4.0	—
	4ppm TRO	>4.0	—	>4.0	—	>4.0	—	3.0	2.7
	4ppm TRO+CO ₂	2.9	2.6	>4.0	—	2.1	1.3	2.8	1.5
	6ppm TRO	2.7	2.1	>4.0	—	2.8	2.4	2.5	2.0
	6ppm TRO +CO ₂	2.8	2.1	2.7	2.3	2.6	2.2	2.3	1.9
	brackish water	Control	>4.0	—	>4.0	—	>4.0	—	
4ppm TRO		>4.0	—	>4.0	—	>4.0	—		
4ppm TRO +CO ₂		>4.0	—	>4.0	—	>4.0	—		
6ppm TRO		2.3	2.0	3.3	3.0	>4.0	—		
6ppm TRO+CO ₂		2.4	1.9	3.6	3.2	2.5	2.4		

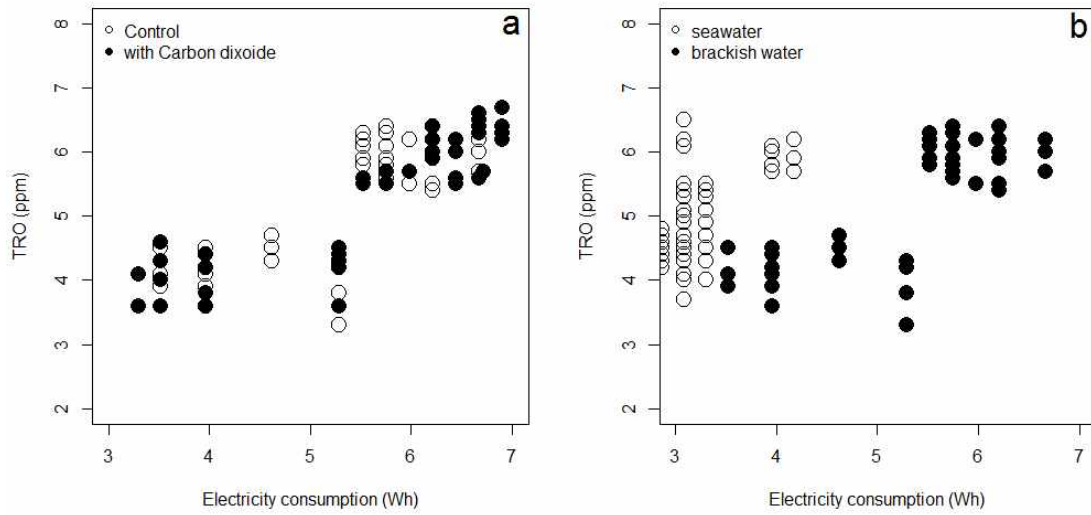


그림 3 Total residual oxidant (TRO, ppm) concentration vs. electricity consumption (Wh) to produce the TRO, which was measured at each level of electrical power. (a) TRO vs. power consumption for CO₂ addition to electrochlorination and electrochlorination only. No significant difference was found for electrical consumption between CO₂ addition and no CO₂ addition (Analysis of Covariance, $p=0.42$); (b) power consumption for producing TRO for seawater and brackish water. Note that greater electrical power is required in brackish water to produce the same level of TRO than in seawater.

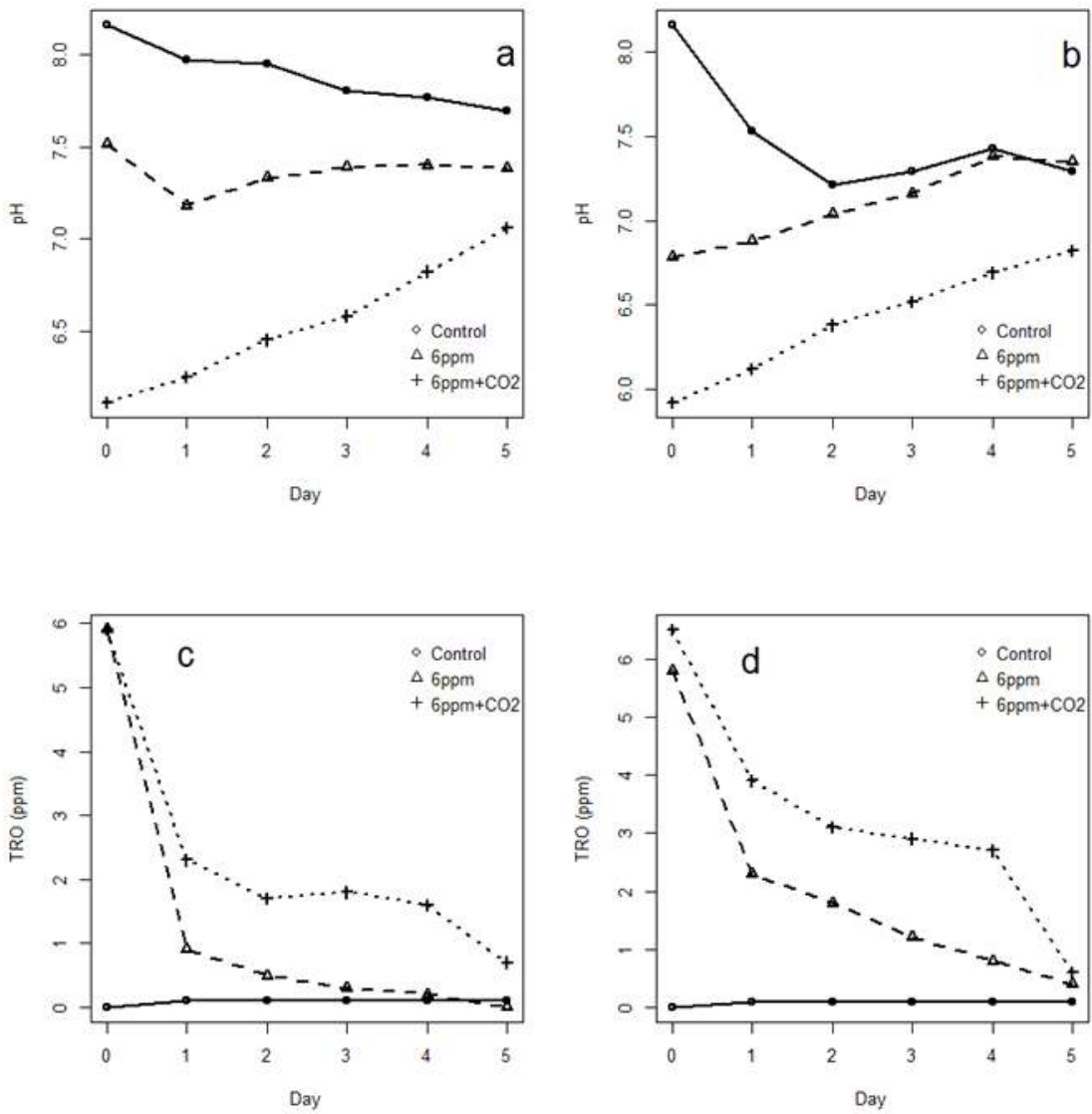


그림 4 . Daily change of pH and TRO concentration in seawater (left panel) and brackish water (right panel). Note that TRO concentration drops less in the water treated with electrolysis and CO₂ than in the water treated with electrolysis only.

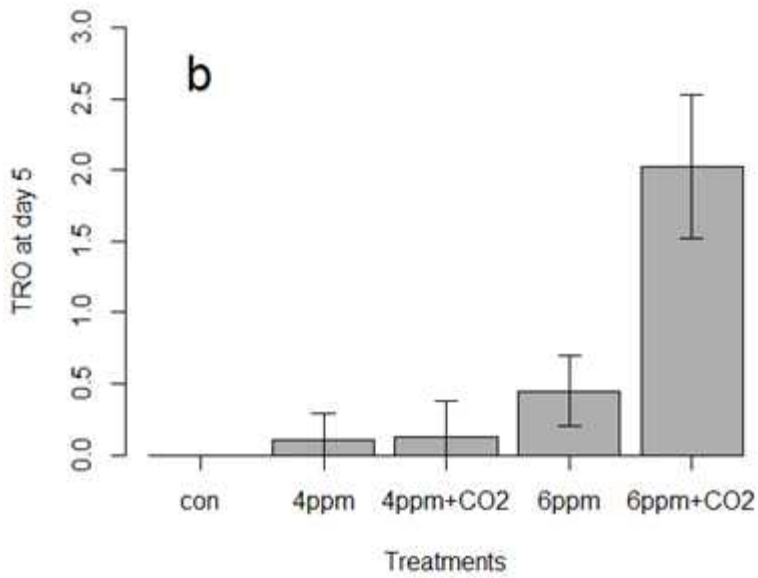
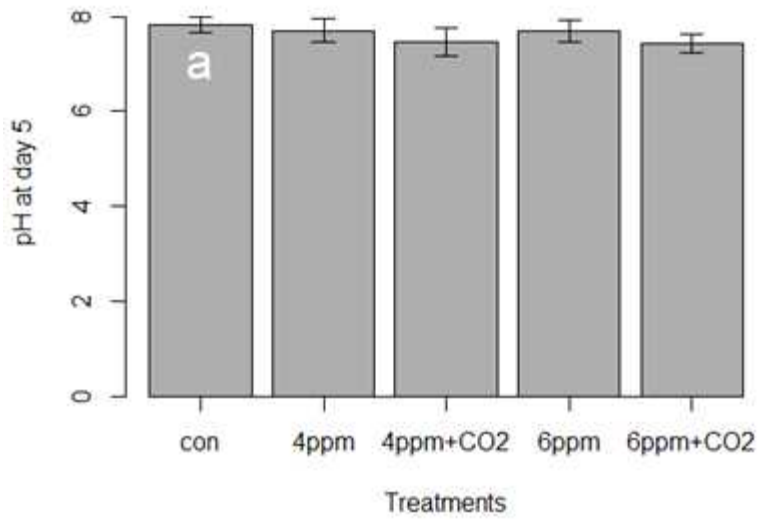


그림 5 pH and total residual oxidants (TRO, ppm) concentration measured at day 5 for brackish water tests (n=4). Note that pH is little different among treatments, but significantly greater TRO remained from treatment to 6ppm with CO₂. The vertical bars represent 95% confidence limits. con-control

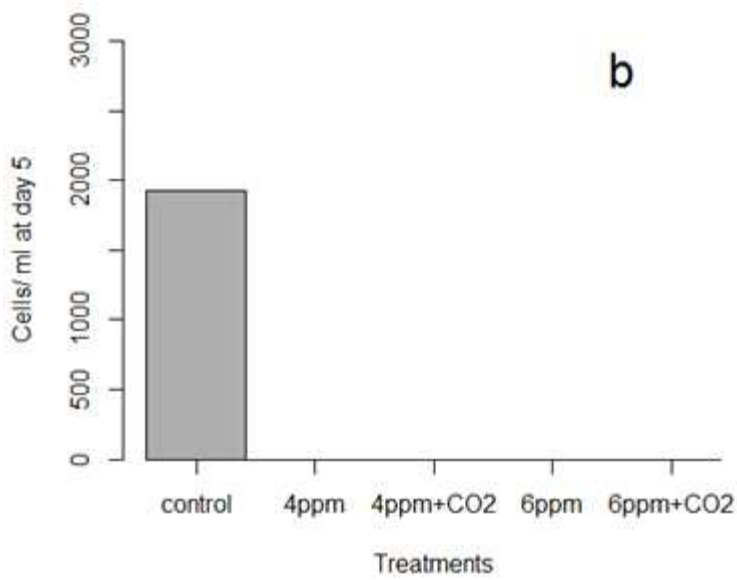
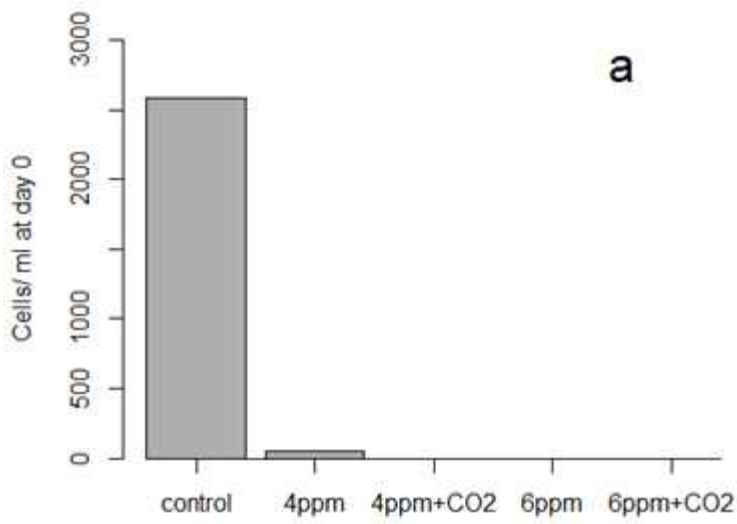


그림 6 The effects of CO₂ addition to electrochlorination process on mortality of the phytoplankton *Tetraselmis suecia*, with seawater and brackish water data combined (n=5). Note that no cell was alive at the end of the incubation at concentration >4 ppm TRO.

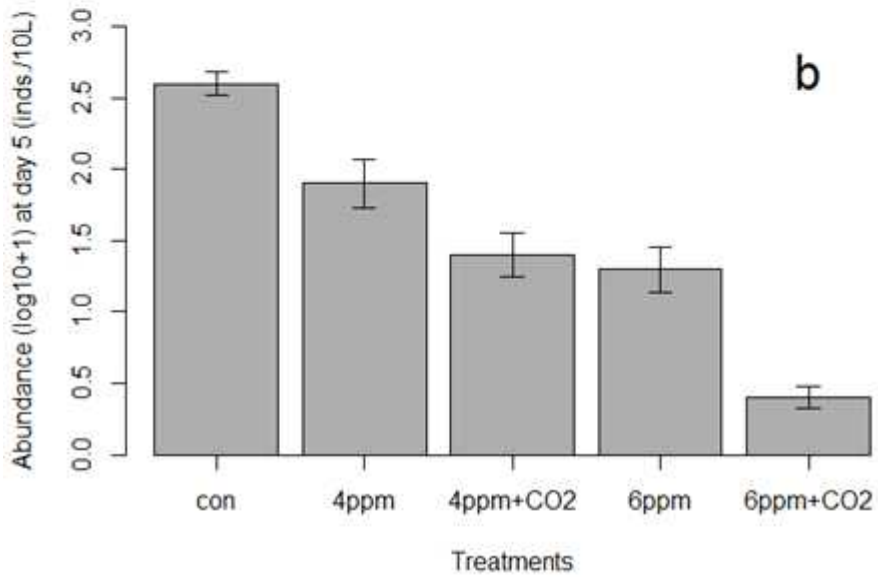
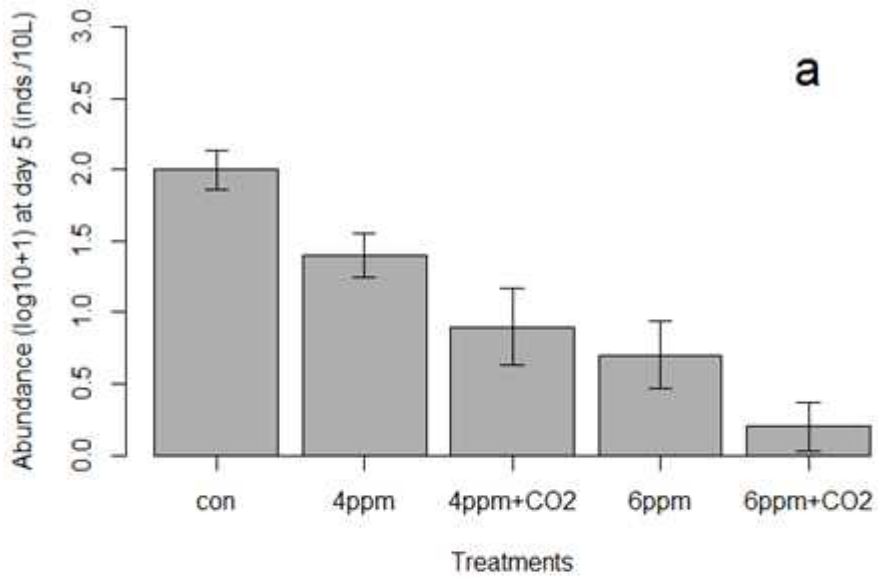


그림 7 The abundance of zooplankton, *Artemia franciscana*, alive at the end of experiments (day 5) for seawater (a, n=5) and brackish water tests (b, n=4). Note that the numbers alive at 4ppm TRO +CO₂ are similar to those survived at 6ppm TRO, with many fewer having survived at 6ppm TRO and CO₂.

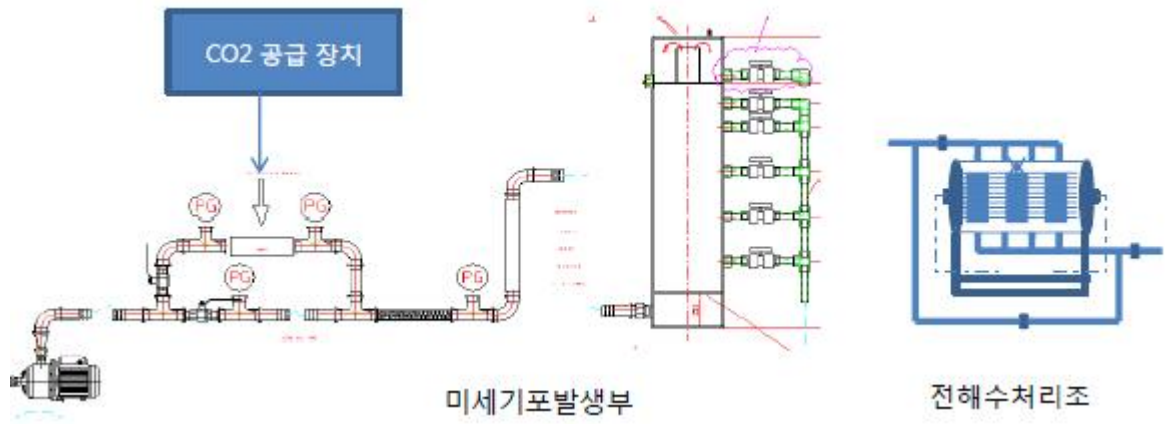


그림 8 개발중인 BWMS 디자인

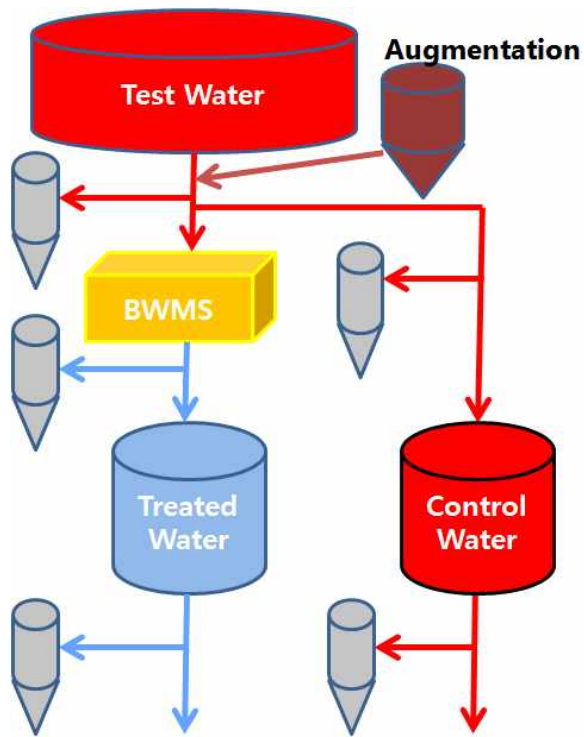


그림 9 시험수 처리 및 시료 채집

제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

연구계획상의 개발 목표와 그에 대한 달성여부는 표 4에 나와 있다. 아래에 나와 있듯이 목표를 모두 100% 달성하였고 (첨부 논문 참조) 특허 등록을 달성하였다.

표 4. 연구개발 목표 및 달성도

구 분(성과지표)		실적(건)	달성 (%)	
공공적 성과	법 제정 및 개선			
	설계기준, 시방서, 지침에 제안			
	설계기준, 시방서, 지침에 반영			
	정책제안			
	정책채택			
기술적 성과	특허	출원	1	1 (100)
		등록		1
	실용신안	출원		
		등록		
	디자인	출원		
		등록		
	소프트웨어(S/W)			
기타 성과(상표, 서비스 등)				
신기술 지정				
학술적 성과	국내 논문 게재	SCI		
		기타		
	국외 논문 게재	SCI	1	1 (100)
		기타		
국내외 학술회의 발표				
경제적 성과	기술실시계약			
	사업화/제품화			
	현장적용에 의한 비용절감			
기타 성과	세미나 개최			
	대외 및 홍보활동			
	인터넷 사이트 개설			
	연구노트			
	단행본 발간			
	기타 성과			

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

이 연구개발 결과를 바탕으로 현재 한국해양과학기술진흥원으로부터 지원을 받아 “이산화탄소 선상포집 및 선상활용 기획연구” (2014.12.29.-2015.6.30., 책임자 : 신경순) 를 수행하고 있다.

제 6 장 참고문헌

Agustí, S., Sánchez, M.C., 2002. Cell viability in natural phytoplankton communities quantified by a membrane permeability probe. *Limnology and oceanography* 47, 818-828.

Buchan, K.A.H., Martin-Robichaud, D.J., Benfey, T.J., 2005. Measurement of dissolved ozone in sea water: A comparison of methods. *Aquacultural Engineering* 33, 225-231.

Chowdhury, S., Champagne, P., McLellan, P.J., 2009. Models for predicting disinfection byproduct (DBP) formation in drinking waters: A chronological review. *Science of The Total Environment* 407, 4189-4206.

Dixon, N.M., Kell, D.B., 1989. The inhibition by CO₂ of the growth and metabolism of micro-organisms. *Journal of Applied Bacteriology* 67, 109-136.

DNV, 2013. PSE Report on Ship Carbon Capture and Storage.

E729, A., 2007. Standard Guide for Conducting Acute Toxicity Tests on Test Materials with Fishes, Macroinvertebrates, and Amphibians.

E1440, A., 2012. Standard Guide for Acute Toxicity Test with the Rotifer *Brachionus*.

EPA, U., 1995a. Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction, Derivatization and Gas Chromatography with Electron Capture Detection, EPA Method 552.2

EPA, U., 1995b. EPA Method 551.1. Determination of Chlorination Disinfection Byproducts, Chlorinated Solvents, and Halogenated Pesticides/Herbicides in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron-Capture Detection - Revision 1.0. .

EPA, U., 2007. U.S. EPA Method 524.2 Determination of volatile organics

in drinking water.

Glezer, V., Harris, B., Tal, N., Iosefzon, B., Lev, O., 1999. Hydrolysis of haloacetonitriles: Linear free energy relationship, kinetics and products. *Water Research* 33, 1938-1948.

Gomà, A., Guisasola, A., Tayà, C., Baeza, J.A., Baeza, M., Bartrolí, A., Lafuente, J., Bartrolí, J., 2010. Benefits of carbon dioxide as pH reducer in chlorinated indoor swimming pools. *Chemosphere* 80, 428-432.

Hua, G., Reckhow, D.A., 2007. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Research* 41, 1667-1678.

IARC, 2012. Then monographs, Dibromoacetonitrile.

IMO, 2004. International Convention for the Control and Management of Ships' Ballast Water and Sediments

IMO, 2008. Harmful aquatic organisms in ballast water. Report of the sixth meeting of the GESAMP-Ballast Water Working Group MEPC/58/52/57.

IMO, 2012. BWM.2/Circ.13/Rev.1. Methodology for information gathering and conduct of work of the GESAMP-BWWG.

Jenner, H.A., Whitehouse, J.W., Taylor, C.J., Khalanski, M., 1998. Cooling water management in European power stations Biology and control of fouling. *Hydroécologie Appliquée* 10, 1-225.

Joint, I., Doney, S.C., Karl, D.M., 2010. Will ocean acidification affect marine microbes&quest. *The ISME journal* 5, 1-7.

Kim, K., Kim, K.Y., Kim, J.-H., Kang, E.J., Jeong, H.J., Lee, K., 2013. Synergistic effects of elevated carbon dioxide and sodium hypochlorite on survival and impairment of three phytoplankton species. *Algae* 28, 173-183.

Labare, M.P., Bays, J.T., Butkus, M.A., Snyder-Leiby, T., Smith, A., Goldstein, A., Schwartz, J.D., Wilson, K.C., Ginter, M.R., Bare, E.A., 2010. The effects of elevated carbon dioxide levels on a *Vibrio* sp. isolated from the deep-sea. *Environmental Science and Pollution Research* 17, 1009-1015.

Lacasa, E., Tsolaki, E., Sbokou, Z., Rodrigo, M.A., Mantzavinos, D., Diamadopoulou, E., 2013. Electrochemical disinfection of simulated ballast water on conductive diamond electrodes. *Chemical Engineering Journal* 223, 516-523.

Lloyd's Register, 2012. Ballast water treatment technologies and current system availability, Understanding Ballast Water Management series.

Locke, A., Reid, M., Van Leeuwen, H., Sprules, W., Carlton, J., 1993. Ballast water exchange as a means of controlling dispersal of freshwater organisms by ships. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 50, 2086-2093.

Low-DÉCarie, E., Fussmann, G.F., Bell, G., 2011. The effect of elevated CO₂ on growth and competition in experimental phytoplankton communities. *Global Change Biology* 17, 2525-2535.

Madhu, K., 2009. Artemia: growth and reproduction, cysts decapsulation, hatching techniques and biomass production-Winter School on Recent Advances in Breeding and Larviculture of Marine Finfish and Shellfish.

MEPC, 2014. MEPC 66/INF.2 Harmful aquatic organisms in ballast water, List of ballast water management Guidelines, guidance documents and approved ballast water management systems

Sadiq, R., Rodriguez, M.J., 2004. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. *Science of The Total Environment* 321, 21-46.

Salma, U., Uddowla, M.H., Lee, G., Yeo, Y., Kim, H.-W., 2012. Effects of pH Change by CO₂ Induction and Salinity on the Hatching Rate of *Artemia franciscana*. *Fisheries and Aquatic Sciences* 15, 177-181.

Schippers, P., Lürling, M., Scheffer, M., 2004. Increase of atmospheric CO₂ promotes phytoplankton productivity. *Ecology Letters* 7, 446-451.

Singer, P., 1994. Control of Disinfection By-Products in Drinking Water. *Journal of Environmental Engineering* 120, 727-744.

Takeuchi K, Fujioka Y, Kawasaki Y, Y, S., 1997. Impacts of high concentration of CO₂ on marine organisms; a modification of CO₂ sequestration. *Energy Convers Mgmt* 38, S337-S341.

Teira, E., Fernández, A., Álvarez-Salgado, X.A., García-Martín, E.E., Serret, P., Sobrino, C., 2012. Response of two marine bacterial isolates to high CO₂ concentration. *Marine Ecology Progress Series* 453, 27-36.

Thangappan, R., Sampathkumaran, S., 2008. Electrochlorination system: a unique method of prevention of biofouling in seawater desalination. *International Journal of Nuclear Desalination* 3, 135-142.

Tsolaki, E., Pitta, P., Diamadopoulos, E., 2010. Electrochemical disinfection of simulated ballast water using *Artemia salina* as indicator. *Chemical Engineering Journal* 156, 305-312.

Werschkun, B., Banerji, S., Basurko, O.C., David, M., Fuhr, F., Gollasch, S., Grummt, T., Haarich, M., Jha, A.N., Kacan, S., Kehrer, A., Linders, J., Mesbahi, E., Pughiuc, D., Richardson, S.D., Schwarz-Schulz, B., Shah, A., Theobald, N., von Gunten, U., Wieck, S., Höfer, T., 2014. Emerging risks from ballast water treatment: The run-up to the International Ballast Water Management Convention. *Chemosphere* 112, 256-266.

White, G.C., 1999. *The handbook of chlorination and alternative disinfectants*, 4th ed. J. Wiley, New York

WHO, 2000. Disinfectants and disinfectant by-products, *Environmental Health Criteria* 216
p. 499.

[별첨1]

해양수산 연구개발계획서(기획연구)

연구개발계획서									
① 사업명	해양수산연구기획		과제번호	20140525		공개가능여부	(N)		
② 연구(기술)분야	국가과학기술 표준분류체계	대분류	EH	중분류	EH06	소분류	EH0699		
	국토해양기술분류		MEV0102						
③ 과제분류	과제유형 1			실용화 대상여부		비실용화			
④ 과제명	포집 이산화탄소의 선상활용기술 및 시스템구축 기획연구				보안등급				
⑤ 주관연구기관	한국해양과학기술원				소재지		경기도 안산		
⑥ 주관연구책임자	성명(한문)	신경순 (申京順)							
	소속 및 부서명	선박평형수연구센터			직위	센터장/책임연구원			
	연락처	전화	055-639-8510		휴대폰	*****			
E-mail		*****		Fax	055-639-8509				
총 연구기간	2014. 12. 29.		~		2015. 6. 28. (0 년 6 월)				
다년도 협약 연구기간									
당해연도 연구기간	2014. 12. 29.		~		2015. 6. 28. (0 년 6 월)				
연구개발비 및 참여연구원수 (단위 : 천원, 명)									
연도	정부 출연금	기업부담금			정부외 출연금	상대국 부담금	합계	참여 연구원수	
		현금	현물	소계					
1차년도	59,000					59,000	4		
2차년도									
3차년도									
4차년도									
5차년도									
총계									
협동연구기관명							외(개 기관)	
위탁연구기관명							외(0 개 기관)	
참여기업명							※ 주관·공동기관중 기업부담금을 납부할 경우 본 란에도 표기	외(개 기관)
국제 공동 연구	상대국			상대국	신청액	천원			
	연구기관명			연구개발비	확정액	천원			
	상대국 연구책임자			상대국 연구개발기간	신청 확정				
<p>「해양수산 연구개발사업 운영규정」 및 제반 관계규정을 준수하면서 본 연구개발과제를 성실히 수행하고자 첨부와 같이 제출합니다.</p> <p>첨부 : 해양수산 연구개발계획서</p> <p style="text-align: right;">2014 년 12 월 24 일</p> <p style="text-align: right;">주관연구책임자: 신 경 순 (인) 주관연구기관장: 흥 기 훈 (직인)</p> <p style="text-align: center;">한국해양과학기술진흥원장 귀하</p>									

목 차

1. 기획연구의 필요성	1
가. 연구개발의 배경	1
나. 연구개발의 필요성	2
2. 기획연구의 목표 및 내용	9
3. 기획연구 추진전략 및 방법	21
4. 참고 문헌	28
5. 연구수행체계 및 연구참여진(연구조직)	29
6. 연구개발비 소요 명세서	36
7. 연구성과의 등록·기탁 의향	43

1. 기획연구의 필요성

가. 연구개발의 배경

○ 육상 포집 이산화탄소 처리

이산화탄소 포집 및 저장 (Carbon Capture and Storage, CCS) 기술은 화석연료 사용으로 인한 CO₂ 배출량을 효과적으로 줄일 수 있는 기술로 다른 청정에너지원(신재생에너지)의 사용이 경제성을 확보할 때까지 다리 역할(Bridging Technology)을 담당할 현실적인 대안으로 고려되고 있다. CCS 기술은 전체 CO₂ 배출량의 약 45%를 차지하는 (화력)발전소와 산업체가 주요 대상이 되며, OECD/IEA(2008)의 CO₂ 감축 시나리오에 의하면 감축 예측량의 38%는 에너지원 기술, 43%는 고효율화 기술, 19%는 사후처리(CCS)기술이 담당할 것으로 예상되고 있다 (국립환경과학원 2012).

해양환경관리법 제23조(육상에서 발생한 폐기물의 해양배출금지 등)에 관한 법령에 따라 동법 시행규칙 제12조(해양배출이 가능한 육상폐기물의 종류 등)에 의해, 해저 지질구조 내 고립격리 방법에 의하여 배출해야하는 폐기물로 [이산화탄소 포집공정으로 부터 발생한 'CO₂ stream'으로서 국토해양부장관이 이산화탄소 스트림의 성질과 상태, 해저지질구조와 위치, 처리방법 등을 정하여 고시하는 폐기물] 규정하고 있다<개정 2010.9.6>. 발전소(plant)등 배출시설에서 포집된 이산화탄소를 이산화탄소 폐기물 혹은 CO₂ stream으로 정의하고 법령상 사업장폐기물로 고려된다. (국립환경과학원 2012).

○ 육상 포집 이산화탄소 전환기술

따라서 지중 또는 해중저장 내지 전환기술이 시도되고 있다. 특히 우리나라와 같이 포집된 이산화탄소의 지중 저장 공간이 불충분한 지역에서는 포집된 이산화탄소를 유용한 자원으로 전환하거나, 지중저장 외에 해양 등 별도의 공간에 저장하는 방법을 선택할 수 있다.

대부분 이산화탄소 발생원과 상당히 멀리 떨어져 있어 접근성이 극히 낮다. 일정하게 흘러나오는 대량의 이산화탄소를 운송해야 하는 만큼 이산화탄소를 저장하기 위해서는 장거리의 파이프라인 구축이 불가피하다. 전환기술은 저장기술처럼 한 번에 다량의 이산화탄소를 처리하기는 어렵지만, 입지 조건에 대한 제약이 적고, 수익을 낼 수 있는 것은 물론, 재활용을 통해 대체 화석연료로 전환할 수도 있다는 점 등에서 이목을 모으고 있다.

이산화탄소를 재활용하는 새로운 공정은 전체 가치사슬 과정에서 총 이산화탄소 발생량을 줄일 수 있어야 한다. 또한 이산화탄소를 재활용하는 새로운 공정이 기존 대체 공정 대비 에너지와 자원 사용량을 줄일 수 있어야 한다. 이산화탄소의 경우 화학적, 열역학적으로 매우 안정한 물질이므로 이를 물리화학적으로 변환하기 위해서는 많은 에너지를 필요로 한다. 이산화탄소가 주로 1,000℃ 수준의 발전 과정에서 배출되는 물질임을 생각해볼 때, 동일한 열화학적 방법으로 이산화탄소를 변환하는 것은 에너지 문제를 가중시킬 수 있다 (문 2011).

○ 선박 이산화탄소 포집

전 세계적으로 배출되고 있는 이산화탄소 배출량(2007년)은 약 310억톤¹⁾ 정도로 추정된다. 그 중에서 전세계 모든 선박에서 배출되는 이산화탄소 배출량은 총 10억1천9백만톤으로 전세계 배출량에서 3.3%를 차지하고, 국제항해 선박의 배출량은 8억 4천 3백만톤으로 2.7%를 차지한다²⁾.

IMO는 2008년 3월 MEPC 제57차 회의부터 선박의 이산화탄소 배출 감축문제를 주요 의제로 논의하기 시작하였다. 선박에서 이산화탄소 배출을 규제, 감축, 또는 통제한다는 것은 결국 선박에서 사용하는 연료를 줄인다는 뜻이다. 선박에서는 기관추진에 사용되는 연료의 연소에서 이산화탄소가 발생하고, 그 발생량은 연료 사용량에 비례하기 때문이다. 따라서 연료 사용량을 줄이는 “에너지 효율”과 “이산화탄소 발생량(지수, 인덱스)”이 중요한 용어로 사용되고 있다. 현재로서는 에너지 효율에 초점이 맞추어져 있지만 향후 친환경선박인 LNG엔진으로의 전환이 이루어지면 결국 선박에서도 CCS의 논의가 이루어질 것으로 예상된다.

현재 이산화탄소의 전환기술은 매우 제한되어 있고 우리나라의 경우 지중저장 또는 해저 지중 저장의 경우 막대한 예산이 요구되므로 포집된 육상 이산화탄소의 다양한 전환기술 또는 활용기술 개발이 필요하다. 특히 미래 선박 배출 이산화탄소의 포집에 대한 활용도 고려해야 할 것으로 보인다.

나. 연구개발의 필요성

1. 기술적 필요성

○ 포집된 육상 이산화탄소의 다른 활용 방안 부재

포집 이산화탄소 사후처리 기술로는 화학적, 생물학적 전환이 현재 제안된 기술이나 매우 제한적이고 전환에 드는 에너지나 비용도 막대할 것으로 예상된다. 따라서 이러

1) 전세계 선박에서 배출량이 1,019억만톤으로 3.3%라는 데서 계산해낸 값이다.

2) 2008.9.1 발행한 IMO의 온실가스 배출량 보고서 (Green house GAS Emissions from ships, Phase 1 Report, 1st September 2008)

한 기타 사후처리 기술 개발 부재를 극복하기 위해서는 친환경적 사후 현장 활용 기술 개발이 필요하다 (최 등 2012).

○ 향후 선상 CO2 포집시 이에 대한 활용방안 부재

선박은 전 세계 이산화탄소 배출량의 약 3% 차지하고 있으며 향후 2050년까지 현 추세로 3배 이상 배출 증가가 예상되고 있으므로 대처가 시급하다. 참고로 2014년 전 세계 및 우리나라 대기 이산화탄소 평균 농도가 400 ppm 초과하였다. 선박으로부터의 오염 방지를 위한 국제협약(MARPOL)」 부속서 제VI장 개정 ('13.1.1 발효)에 따라 국제항해 선박의 이산화탄소배출 규제가 가시화 될 것으로 보이며 이미 IMO의 해양환경보호위원회 MEPC 66차 총회 ('14 3월)에서 NOx에 대한 규제 발효 합의가 이루어졌다. 우리나라의 경우 2013년 해수부 해사기술과 선IMO 환경규제 대응 선도기술개발 사업의 예비타당성 조사 사전 준비를 위한 기술의 하나로 선박배출 CO2 제로화 처리기술개발에 선박용 CO2 포집기술 개발을 포함하고 있다.

향후 현재의 디젤엔진은 사양화되고 미래 선박은 환경친화적인 액화가스 엔진으로의 전환이 이루어질 것으로 보인다. 이 경우 배출 가스는 이산화탄소가 전부이며 선박의 CCS가 현실화될 경우 이에 대한 활용기술 개발이 필요하다. 이를 위해서는 선박에서 배출되는 이산화탄소를 현장 포집하여 이를 기존 선박 또는 신조선에서 활용할 수 있는 경제성 있는 기술 적용이 필요하다. 이러한 친환경 활용기술 개발을 통한 경제성 추가 확보와 IMO, MARPOL의 선박기인 이산화탄소 저감을 위한 선제적 기술 구축 및 이산화탄소 선내 저장 및 해양 투기 한계 극복이 필요하다.

나. 경제·산업적 측면

○ 해양 신성장 사업 개발

국가과학기술심의회 운영위원회의 2015년도 및 중기 정부연구개발투자 방향 및 기준(안)에 따르면 해양산업의 고부가가치화 및 신성장분야 경쟁력 제고를 위한 유망기술 발굴·육성을 주요과제의 하나로 정의하고 있으며 다학제적 융복합을 통해 해양 신산업을 창출하고, 국제적 환경·안전 이슈에 선제적 대응을 위한 분야에 투자 강화를 강조하고 있다.

현재 우리는 전통 해양산업분야 외 뚜렷한 신성장 동력 창출이 미흡하나 선박평형수처리장치 산업에서 보듯이 정부의 선제적 지원으로 현재 우리나라 세계점유율이 약 25%에 이르고 있다. 따라서 이와 같은 다양한 활용기술의 개발은 육상 CCS 산업의 활성화와 관련분야의 연구개발 및 투자를 촉진할 수 있을 것으로 보인다.

다. 사회·문화적 측면

○ 이산화탄소 포집에 대한 공감대 형성

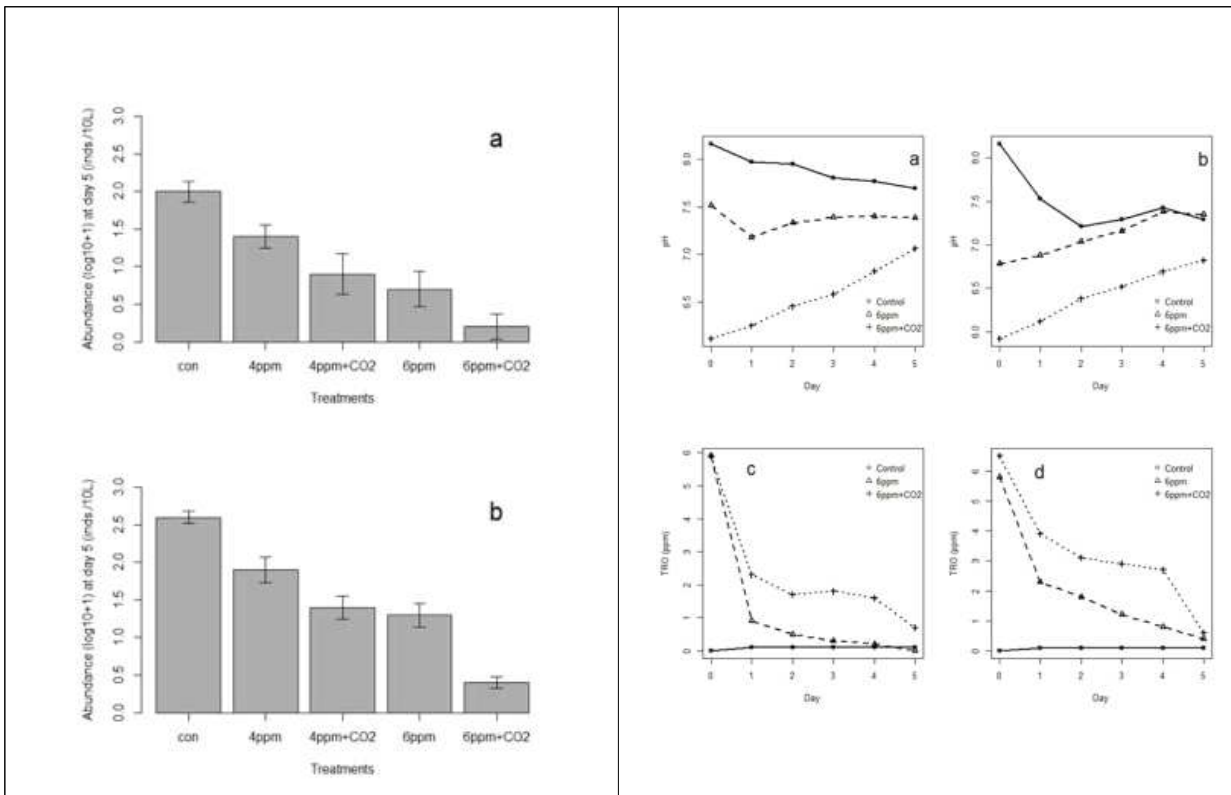
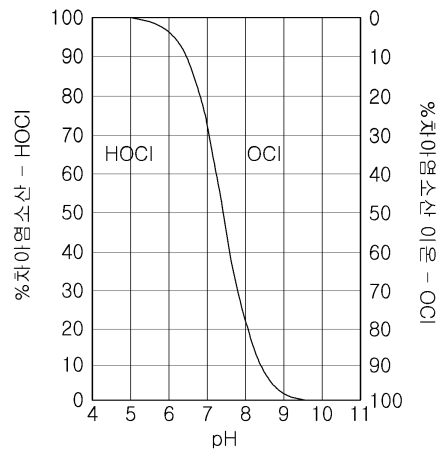
이산화탄소 증가에 따른 온난화는 현존하는 인류가 직면한 가장 큰 환경이슈이며 시기 적절한 대응이 필요하며 CCS에 대한 전세계적 공감대가 형성되고 있다. 현재 지중화 또는 제한적 전환기술에 의존하고 있는 사후 처리 및 활용기술의 증대는 포집활용에 대한 국민적 합의와 인식을 증대시킬 것으로 판단된다. 이를 통해 궁극적으로 이산화탄소 배출 저감에 기여할 수 있을 것으로 보인다. 또한 향후 선박 기인 이산화탄소 탄소 포집 활용기술은 이산화탄소 배출권 확보에도 기여하고 능동적으로 해양환경보호에도 기여 할 수 있다.

다. 지금까지의 연구개발 실적

○ 선박평형수 처리장치/오수처리 장치 고도화

궁극적으로 선박의 포집 이산화탄소를 활용할 기술이 필요하며 또한 육상 포집 이산화탄소의 활용도 가능한 기술이 필요하다. 선박평형수처리장치는 선박평형수협약이 발효 되면 전세계 약 5만 여대의 배가 장착이 필요한 설비이며 현재 우리나라가 제한된 시장에서 약 25-30%의 시장 점유를 갖고 있다. 처리장치의 유형으로는 우리나라의 경우 또한 많은 제품이 소독부산물 발생기작을 바탕으로 하고 있다. 하지만 선박의 경우 제한 전력공급에 따른 추가 장치 사용에 따라서 전력사용량 증가라는 문제와 생물사멸을 위해 높은 농도의 산화제를 만들어내야 하는데 이에 따른 과도한 부산물 생성이 문제가 되고 있다. 친환경적 고효율 (낮은 TR0 농도, 낮은 부산물, 높은 살균력) BWMS 개발 및 성능 검증 및 이러한 BWMS시스템의 작용기작에 대한 규명이 필요하다.

이를 위해 한국해양과학기술원 선박평형수센터에서는 포집된 CO₂를 전기분해를 이용한 선박평형수나 오수 처리에 활용하는 연구를 수행해 오고 있다. 유리잔류염소 (Free available chlorine)는 HOCl과 OCl⁻이다. 전기분해시 HOCl과 OCl⁻은 상호 비가역적으로 발생하며, 수중의 pH에 따라 HOCl과 OCl⁻의 존재 비율이 아래 그림에 도시된 바와 같이 다르게 된다. 그림에 보이듯, pH가 낮을수록 HOCl의 존재 비율 이 높고, pH가 높아질수록 OCl⁻의 존재 비율이 높아짐을 알 수 있다. 일반적으로 해수의 경우 pH가 8~9 사이이므로 실제 전기분해 반응을 통해 발생된 HOCl이 분해되어 (HOCl → H⁺+OCl⁻)OCl⁻형태로 대부분 존재하게 된다. 통상 HOCl은 OCl⁻과 비교하여 산화력이 강해 살균효율이 약 80 배정도 높다. 이산화탄소를 전기분해에 활용한 생물 살균 결과 아래에서 보이듯 전기분해에 CO₂ 주입시 전기분해에 비해 살균력 증가가 확인되고 (왼쪽) 또한 전기분해로 발생된 산화제의 농도가 오래 지속됨을 (오른쪽) 알 수 있다.



라. 국내외 관련 기술 및 산업 동향

(1) 국내 기술 및 산업 동향

현재 포집 이산화탄소의 전환기술에 대한 연구는 화학연구원등을 중심으로 진행되고 있으나 육상포집 이산화탄소 또는 향후 이루어 질수 있는 선박포집 이산화탄소의 선상 활용에 대한 기술은 없으므로 본 기획과제의 목표를 중심으로 선상에 적용 가능한 활용기술들을 소개한다.

○ 배기 폐가스의 NOx 제거

화력발전소, 소각로, 디젤엔진 등 다양한 오염원에서 발생하는 폐가스는 대기오염의 원인으로 지목되고 있다. 그 중에서도 질소산화물(NOx)은 산성비, 광학스모그, 호흡기 질환과 같은 문제를 일으키는 중요한 대기오염물질이며, 이를 제어하기 위한 기술로 선택적 촉매환원법(SCR), 습식법, 플라즈마 방전 등 다양한 기술이 개발되어 왔다. 특히 SCR의 경우 제거효율과 신뢰성 측면에서 우수해 고정오염원뿐만 아니라 이동오염원에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있는 실정이다. 그러나 촉매의 최적 활성 온도가 300도 이상이기 때문에 제철소 소결공정이나 디젤엔진과 같이 배출가스의 온도가 200도 내외인 곳에는 SCR을 적용하는데 어려움이 있는 것으로 알려져 있다. 상용화된 NOx 습식흡수 기술에는 NaClO₂, NaOH, H₂SO₄ 등과 같은 강산/강염기성 화학약품을 희석하여 배가스 관로에 다단 분사하는 방법이 있으나, 부식성 약품의 취급 문제 및 경제성 등의 이유로 널리 사용되고 있지는 않은 실정이다 (김 등 2012). 따라서 전기분해와 CO₂를 적용하여 NOx 제거에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

○ 선박평형수 처리 기술 고도화

현재 미국의 경우 UV가 대세를 이루고 있고 기타 나라의 경우 전기분해가 주를 이루고 있다 (Lloyd's Register 2012). 현재 국내 대기업, 중기업 (현대, 삼성, 선보, KTM Marino, 화승, NK, 파나시아, STX, 한라 IMS, 광산, 테크로스) 중심으로 개발 및 IMO 승인 신청이 이루어지고 있으며 10여개의 제품이 IMO 최종승인을 거쳐 국내형식승인을 받았다. 대부분 기존의 전기분해, 오존 처리방식이고 (기존 제품들과의 차별화 부족) 다양한 기술들이 실험실 수준에서 연구되고 있으며, 조합된 기술들도 테스트되고 있다. 오존, UV, Ultrasound, 과산화수소를 비교하였을 경우 UV+US와 UV+H₂O₂가 저염분 동물플랑크톤의 경우 가장 사멸효과가 좋은 것으로 나오지만 (Viitasalo et al. 2005) 과산화수소의 경우 저온에서 분해가 잘 안되는 단점이 있어 IMO 최종승인이 거부당했다(PERACLEAN 제품). 또한 lab-scale 실험을 full-scale BWMS 장치로 산업화 하는 것은 매우 힘든 과정이다. 현재 (주)테크로스에서 국정과제를 수임하여 기존 처리방법에 대한 고찰 및 차세대 처리장치를 개발하고 있다 (내부보안으로 인해 자료 접근 불가). 오존과 전기분해를 결합한 처리방법이 개발되었으나 (Jung et al. 2013) 전력사용과 과도한 부산물 생성이 문제가 되고 있다 (저자 교신). 전기분해를 위한 많은 전력사용량을 줄일 수 있고 낮은 TR0 (산화제) 농도를 유지시킴으로써 높은 부산물 생성에 의한 제 2차 환경오염에 따른 BWMS 신뢰성 저하를 감소시킬 수 있을 것으로 보인다. 또한 소독 부산물을 만들어내는 모든 장치 (오존, 전기분해, preparations (시중에 판매되는 소독제 가령 NaDCC, Peraclean 등))에 적용 가능할 것으로 보인다. MARPOL이나 IMO에서 요구하는 Black carbon 또는 선박기인 CO₂ 저감기술과의 연계성 추진이 생물사멸의 효과가 높을 경우 매우 좋은 기술이 될 것으로 판단된다.

○ 선박 오수 처리 기술

국제해사기구(IMO, International Maritime Organization) MARPOL 73/78의 부속서 IV의 조항 중 선박에서 오수를 배출할 경우 200톤 이상의 선박은 육상 정화조 설비와 유사한 오수처리장치에서 처리한 후 배출해야 하는 국제 협약이 발효되었다. MARPOL Annex IV의 1.3규칙에 따라 2012.3.28 이후 시행되는 Sewage No Discharge Zone은 300톤 이상의 모든 여객선과 오수저장탱크를 비치하고 있는 300톤 이상의 국제항해에 종사하는 화물선에 해당된다. 가령 캘리포니아 NDZ 입항 전에 처리장치 + 오수저장탱크 내에 보관하고 있던 오수를 전량 배출하고 입항한 선박들은 정박 도중 발생한 오수를 처리장치를 통하여 배출이 가능하다. 선박오수의 전기분해 처리가 가능하므로 (김 과 길 2007) 포집이산화탄소의 활용은 오수처리의 효율을 높여 줄 것으로 기대된다.

(2) 국외 기술 및 산업 동향

○ 이산화탄소 전환기술

이산화탄소의 생물학적 전환에 관한 가장 많은 연구개발을 수행하고 있는 나라는 미국이며 특이하게 이산화탄소의 화학적 전환에 관한 지원은 이루어지지 않고 있다. DOE의 ARPA-E 프로그램에서는 에너지기술에서 중요한 영역을 분류하여 지원하고 있다. 이중 IMPACCT 프로그램은 이산화탄소 포집에 관한 원천기술을 개발하는 것이며 Electrofuels 프로그램은 이산화탄소의 생물학적 전환을 이용하여 수송용 연료를 개발하는 프로그램이다. 또한 DOE에서는 산업체에서 발생하는 DOE 이산화탄소로부터 연료, 플라스틱, 시멘트, 비료와 같은 유용한 물질을 생산하는 6개의 프로젝트를 2010년 6월 발족하였다 (<http://arpa-e.energy.gov/?q=arpa-e-site-page/projects>).

○ 선박 이산화탄소 배출 저감

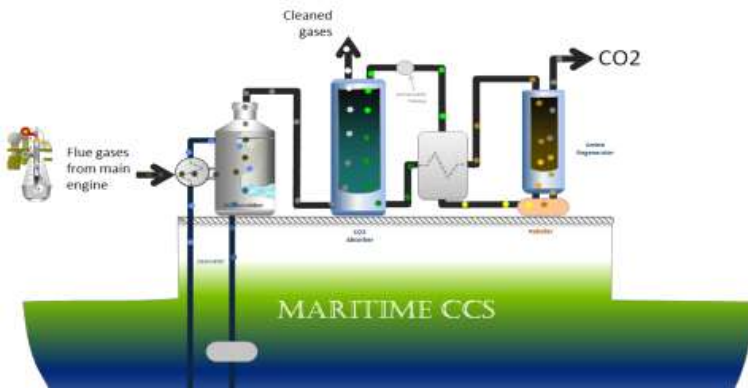
MEPC 제57차 회의부터 선박의 CO2 배출 감축문제를 주요 의제로 논의하였고 MEPC 제58차 회의에서 에너지 효율 설계지수를 위한 “CO2 지수 개발” 과 에너지 효율 운항지수를 위한 “CO2 운항지수” 지침 마련, 배출권 거래제도 (Emission Trading Scheme, 이하 ETS)와 같은 시장제도 고려하고 있다.

○ 선박기인 이산화탄소 포집

노르웨이 선급 (DNV)에서는 2013년 이산화탄소 선상포집 연구를 기획하여 포집설비의 선상장착이 가능함을 모델을 통해 입증하였다.

(<http://www.ship-technology.com/news/newsdnv-and-pse-unveil-concept-design-for-ship-carbon-capture-and-storage-system>).

그 모식도는 다음과 같다.



○ 이산화탄소 선상제거

싱가포르 기업 Ecospec은 강알칼리성의 해수를 굴뚝에 뿌려 가스와 그을음을 씻어내는 기술을 탱커를 대상으로 시험 완료했으며, 미국의 선급협회인 American Bureau of Shipping의 보증을 받았다.

http://www.ecospec.com/upload/news_pdf/57_jgj57q1e3i77a6omgz3eb7xspgkc0mna.pdf

시험을 통해 CSNOX라 불리는 처리 과정이 90%의 이산화황과 80%의 질소산화물, 거의 75%에 달하는 이산화탄소를 제거할 수 있음을 증명 하였다. CSNOX에는 화학물질이 사용되지 않으며, 이차적인 오염을 방지하기 위해 순수한 천연물질만을 사용한다고 밝혔다. CSNOX는 전기분해와 초저주파를 통해 해수의 알칼리도를 pH 8.1 평균 상태에서 pH 10까지 높이고 해수를 탱크에 채워 알칼리도를 빠르게 상승시킨 후, 이를 더러운 물이 모이는 배기 굴뚝에 뿌리고 더러운 물은 여과를 거쳐 이후 과정을 위해 선미 탱크로 옮겨진다. 이 과정을 통해 바다에 다시 내보내질 물은 일반 물보다 알칼리성을 띠며, 바다생물이 필요로 하는 황산염, 질산염, 탄산염을 포함한다.

(3) 정부 지원정책 현황

(가) 관련법령, 정부 정책 및 담당기관

○ 해양수산부에서 IMO 평형수 관리 국제협약의 집행을 위해, “선박평형수 관리에 관한 법률”을 제정하였고, 「선박평형수(船舶平衡水) 관리법」의 개정 공포(법률 제12540호, 14.3.24)에 따라 선박평형수 동형처리설비의 형식승인시험, 독립시험기관의 지정 기준, 지정교육기관의 지정요건 등 법률에서 위임된 사항을 반영하는 등 시행에 필요한 사항을 보완하였다.

○ 선박에서 오염방지에 관한 규칙 및 선박에서 오염방지에 관한 규칙 일부개정(해양수

산부령 제63호, 2013.12.30., 시행일자 : 2014.1.) 선박에서 배출되는 모든 오염물질 (이산화탄소 포함)은 이 규칙에 의거 적용되고 있다.

(나) 정부지원 정책사업 종류와 현황

우리나라에서 이산화탄소의 생물학적 고정화 연구는 1998년 과학기술부의 중점사업의 지원으로 한국에너지기술연구원(이진석)의 이산화탄소의 생물학적 처리기술로부터 시작되었다. 이후 교육과학기술부의 지원을 받은 21세기 프론티어 연구개발사업의 일환인 이산화탄소저감 및 처리기술개발사업('02~' 12, 박상도)의 지원을 받아 한국생명공학연구원(오희목), 고려대학교(심상준) 연구팀에서 '생물학적 전환에 의한 이산화탄소 고부가 생물제품 기술개발' 연구를 진행 중이다. 미세조류로부터 바이오연료의 연구개발에 대한 관심이 높아지면서 지식경제부 신재생에너지기술개발사업, 전력산업 연구개발사업과 국토해양부, 농림수산식품부 등에서도 관련된 연구를 수행하고 있다. 또한 2011년부터 9년 동안 지원되는 KOREA CCS2020 사업에서는 고려대, 서울대, 한양대 등에서 '생물학적 이산화탄소 고속전환 유기 자원화 기술' 과제를 진행하고 있다 .

2013년 해수부 해사기술과에서 IMO 환경규제 대응 선도기술개발 사업의 예비타당성 조사, 사전 준비를 위한 기술의 하나로 선박배출 CO2 제로화 처리기술개발에 선박용 CO2 포집기술 개발을 포함하고 있다.

2. 기획연구의 목표 및 내용

가. 기획연구의 최종목표

(1) 최종목표

이산화탄소 증가에 따른 기후변화는 인류가 당면한 가장 큰 전 지구적 문제이며 이에 대한 다각적 대응이 요구된다. 선박은 전 세계 이산화탄소 배출량의 약 3% 차지하고 있으며 향후 배출량 증가가 예상되고 이미 선박 오염방지를 위한 국제협약 (MARPOL) 부속서 제VI장 개정 ('13.1.1 발효)에 따라 국제항해 선박의 이산화탄소배출 저감 및 규제가 점점 가속화될 전망이다. 이에 따라 우리 정부도 2013년 해수부 IMO 환경규제 대응 선도기술개발 사업의 예비타당성 조사 사전 준비를 위한 기술의 하나로 선박용 CO2 포집기술 개발을 포함하고 있다. CO2 포집기술은 육상에서는 이미 상용화

수준이며 다만 효율증대가 문제화되고 있다. 이에 반해 포집된 CO2 활용기술은 매우 제한되어 있고 특히나 선박에서의 선상활용기술은 전무한 상태이다. 본 제안은 C02 선상 포집 및 이의 선상활용기술 (선박평형수, 오수 처리 활용 등) 및 기타 선상활용 시스템 구축 및 성능 평가, 포집에서 활용에 이르는 하나의 unified system 구축 및 실제 선박 장착 및 기술 적용을 내용으로 하고 있다.

(2) 연구개발과제의 핵심어(keyword)

※ 연구목표와 내용을 포괄하는 핵심어(keyword)를 국문 5개, 영문 5개로 작성

핵심어	핵심어1	핵심어2	핵심어3	핵심어4	핵심어5
국문	이산화탄소	선박	활용	환경	포집
영문	carbon dioxide	vessel	utilization	environment	capture

나. 세부목표 및 내용

○ 환경 분석

- 정책동향 및 법·제도 분석
 - 육상포집 이산화탄소 활용 국제 정책 동향 및 규제 분석
 - 선박의 배출가스 규제에 대한 국제 동향 분석
 - ※ 국제해사기구 MARPOL 규제 동향 분석, 국내 법 분석
- 시장 동향 및 전망 분석
 - 포집 및 활용기술 개발과 이와 관련된 파생기술의 시장 분석
 - ※ 국외 및 국내 시장 현황 및 향후 동향 분석 포함
- 기술(R&D) 동향 및 전망 분석
 - 해당분야 선진국과 국내의 기술 수준 및 동향 분석
 - ※ 포집 이산화탄소 활용 기술 분석
 - ※ 선상포집 동향 분석
 - ※ 포집된 이산화탄소 선상 활용 가능 기술 동향 분석
- 국내수요자(민·관·산·학계를 모두 포함)의 Needs 분석
 - 조선소 및 선주 등 수요자 의견 수렴 필요
 - 국내 선급(KRS) 등 의견 수렴 필요
 - 이산화탄소 및 에너지 정부 유관기관 의견 수렴 필요
 - 기술개발에 대한 국내 대학의 의견 수렴 필요
- 환경분석에 대한 종합 시사점 도출
 - 국제 정책/규제 동향, 시장, 기술동향 등 다양한 환경분석 결과를 기반으로 연구

목표 및 추진계획 수립에 근간이 되는 시사점 도출

○ 연구개발 추진계획 수립

- 추진전략, 기술개발 로드맵(TRM), 추진체계 제시
 - 산연 연계방안, 연차별 기술개발 로드맵 및 기술이전 전략 방안 포함
 - ※ 과제 중복성 검토 및 유사 과제들과의 차별화 전략 포함
- 소요예산, 연구기간, 소요인력 제시
 - 각 소요내역별 산출근거, 민간투자확보 방안 등 포함
- 연구개발 성과평가를 위한 정량·정성적 성과지표 및 평가방안 제시
 - 최종(성과)목표에 부합하는 로드맵의 각 핵심개발기술별 성과수준 제시

○ 연구개발 환경분석(정책, 경제, 기술적 타당성)

- 정책적 타당성 분석 : 정부 상위계획과의 부합성, 정부지원의 필요성 및 시급성, 관련 기관의 참여 및 사업추진 의지, 유사사례에 대한 국내외 정부지원 사례 등
- 기술적 타당성 분석 : 기존 연구사업과의 중복 및 연계성, 기술개발의 성공가능성, 기술개발의 파급효과, 기술개발 위협요인 검토 등
 - ※ 현재 기술의 적용 가능성 및 기술 개발 필요분야 검토
- 경제적 타당성 분석 : 편익/비용 비율(B/C ratio), 순 현재가치(NPV), 내부수익율(IRR) 등의 기법을 활용한 경제성 분석, 사회·경제적 파급효과 등

○ 연구개발 결과의 기대효과

- 본 기술 개발로 예상되는 향후 국내 조선산업의 기술적·경제적·사회적 파급효과를 구체적으로 제시

세부목표	연구내용 및 범위
<ul style="list-style-type: none"> 포집이산화탄소 활용 기술개발 동향 및 환경분석 	<ul style="list-style-type: none"> 관련 특허 분석 국내 기술 동향 분석 국외 기술동향 분석
<ul style="list-style-type: none"> 정책 동향 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 육상포집 이산화탄소 활용 국제 정책 동향 및 규제 분석 선박의 배출가스 규제에 대한 국제 동향 분석 선상활용 기술과 관련된 규제 및 국내 정책 분석 기술 및 규제 관련 국외 정책 분석
<ul style="list-style-type: none"> 포집 이산화탄소 선상내 활용 기술 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 선박평형수 처리 활용 선박 오수 처리 활용 선박배출 NOx 저감 활용 포집기술 특성에 따른 선상내 CO2 활용기술 분석
<ul style="list-style-type: none"> 활용기술 평가 	<ul style="list-style-type: none"> 활용기술에 따른 환경문제 분석 및 평가 활용기술의 수월성 (선박 적용) 평가 해양수산R&D사업으로 진행되고 있는 'CO2해양지중저장기술개발'과제와의 연계 및 결과 활용방안 제시
<ul style="list-style-type: none"> 국내수요자(민·관·산·학계를 모두 포함)의 Needs 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 산학연 기관 의견 반영 <ul style="list-style-type: none"> 조선기자재 및 선주 등 수요자 의견 수렴, 기자재 인증 담당하는 국내 선급(KRS) 등 의견 수렴 이산화탄소 및 에너지 정부 유관기관 의견 수렴 기술개발에 대한 국내 대학의 의견 수렴
<ul style="list-style-type: none"> 연구개발 추진계획 수립 	<ul style="list-style-type: none"> 추진전략, 기술개발 로드맵(TRM), 추진체계 제시 <ul style="list-style-type: none"> 산연 연계방안, 연차별 기술개발 로드맵 및 기술이전 전략 방안 포함 ※ 과제 중복성 검토 및 유사 과제들과의 차별화 전략 포함 소요예산, 연구기간, 소요인력 제시 <ul style="list-style-type: none"> 소요내역별 산출근거, 민간투자확보 방안 등 포함 연구개발 성과평가를 위한 정량·정성적 성과지표 및 평가방안 제시 최종(성과)목표에 부합하는 로드맵의 각 핵심개발기술별 성과수준 제시

다. 기타

(가) 특허 및 기술개발 동향 분석

● 특허동향조사사업(특허청) 활용

- 특허정보의 적극적인 활용을 통한 “국가 연구개발사업 효율화” 목적의 정부 예산 지원 활용

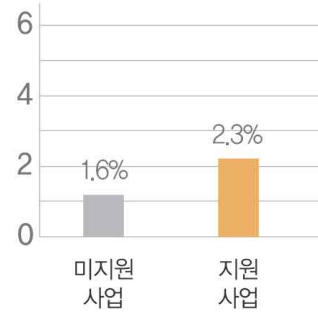
- “국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정(대통령령 제24474호 4조 2항)”
 - 중앙 행정기관의 장은 제1항에 따른 사전조사 또는 기획연구를 하는 경우 응용연구단계 및 개발연구단계의 국가연구개발사업에 대해서는 국내외 특허동향을 조사하여야 한다.

특허분석을 활용하면 국가연구개발 과제의 성과 향상

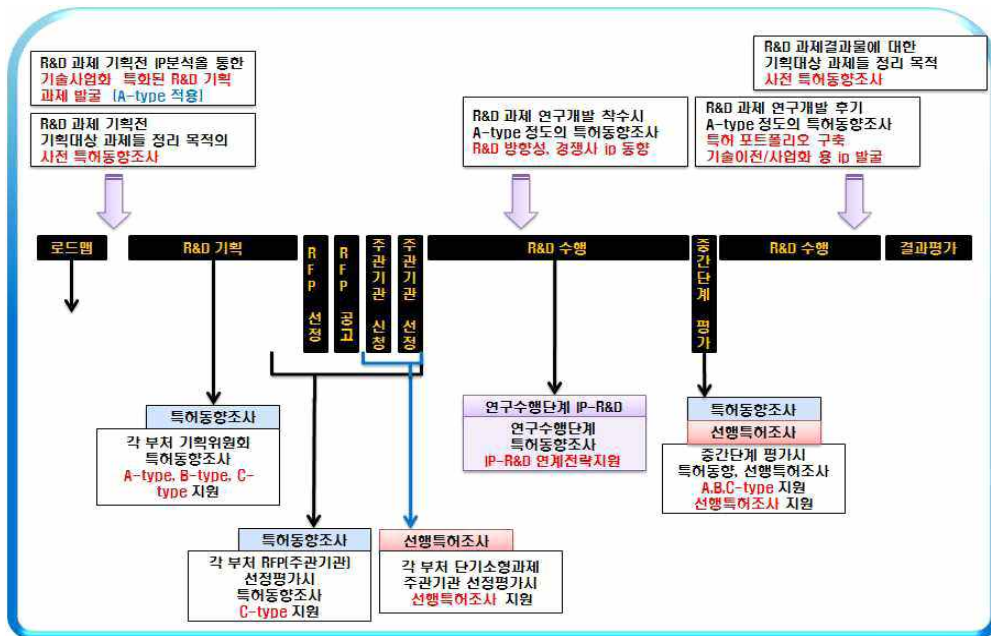
I 국가 R&D 예산 절감 효과| 특허 생산성 제고



II 특허 질 향상



- 연구단계에 따른 특허동향조사 지원사업 활용



● 특허동향조사사업에 대한 활용계획

- 특허청 예산 지원 특허동향조사 지원사업 신청
 - : 2014년 12월 중 사업지원 신청서 접수 및 선정 작업
- 특허동향조사 지원사업 지원내용
 - : 3가지 타입(A-Type, B-Type, C-Type)별로 차별화된 특허동향조사 및 선행



특허조사 활용 과제 전 주기에서의 특허맵 작성 및 연구선정 평가단계의 과제유사도 평가 등 제공

정부연구개발 사업의 특징에 따른 맞춤형 특허분석 제공 및 분석 목적과 지원기간에 따른 매칭비용 적용 (단위:만원)

사업구분		지원분석 (분석기간)	총 금액	실부담금	지원시기	지원형태	비 고
특허 동향 조사	A타입	3개월	3,000	1,125	과제기획 전주기	특허맵	예산 소진시까지 상시가능
	B타입	2개월	2,000	750			
	C타입	1개월	1,000	375			
선행특허조사		15일		29.25	연구선정 평가단계	과제유사도 평가	



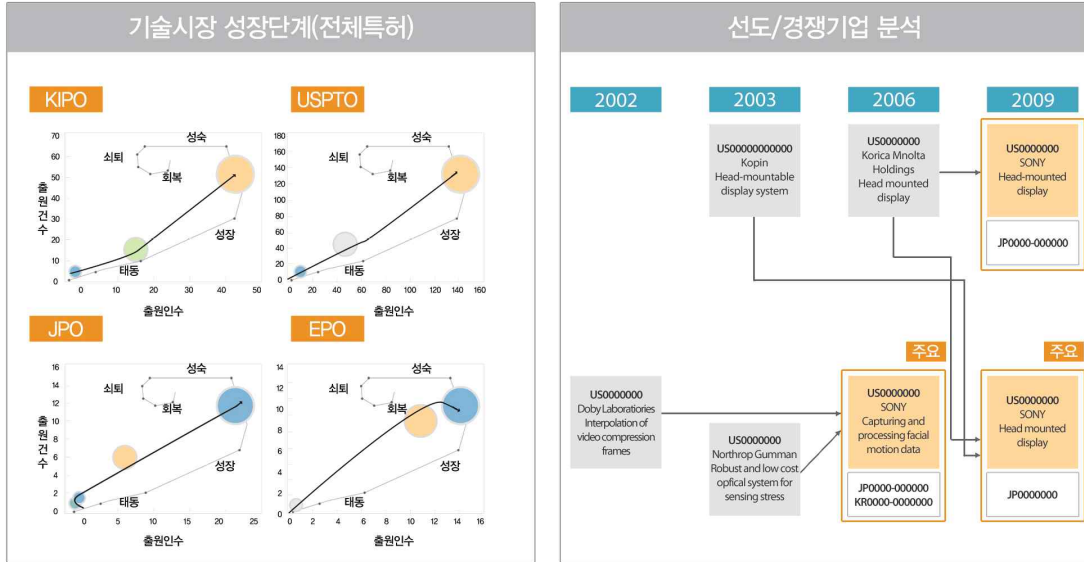
※ A타입의 경우 필요에 따라 논문분석이 추가 가능하나, B타입의 경우에는 기술요소별 선택적으로만 적용 가능



B타입

Core Technology & Landscape Analysis

특허를 기반으로 한 기술동향과 현황분석 및 해당분야 핵심기술 도출
(필요에 따라 선택적 논문적용 가능)



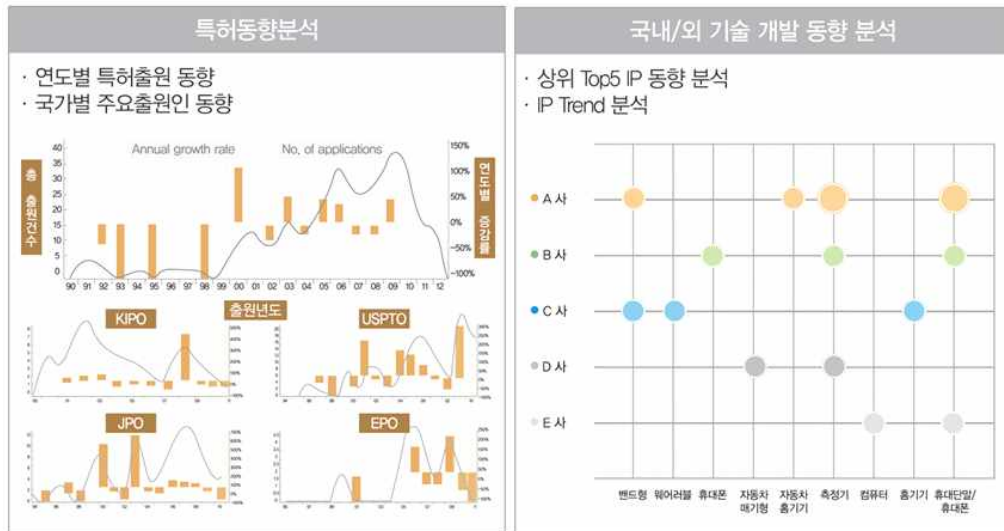
- “포집 이산화탄소의 선상활용기술 및 시스템구축 기획연구” 과제 관련 지원 유형

: B-Type 특허동향조사 지원과제 신청 및 선정 작업 추진 (본 기획사업 내에서 특허청의 동향조사사업을 활용)

(나) 특허분석 및 기술분석을 통한 연구개발 동향 분석 방법론

○ 포집 이산화탄소의 선상활용 분야 기술수준 분석 방법론

- 기획대상 기술분야와 관련된 특허중심으로 통계분석 : 연도별/국가별 동향분석 및 주요 출원인 동향분석을 통한 시장 Trend 분석



[연도별/국가별 특허출원 동향]

[국내외 주요출원인 기술개발 동향 분석]

- 핵심특허 분석을 통한 IP 장벽도 판단 분석 및 공백특허 도출 : 치매극복 기술에 대한 핵심특허의 공지기술 여부 파악에 따른 활용도 조사 분석

IP 장벽도 판단 결과

중분류명	IP 장벽도				
	매우높음	높음	보통	낮음	매우낮음
초소형, 초박형 스피커 기술					

IP 장벽도 판단 기준표

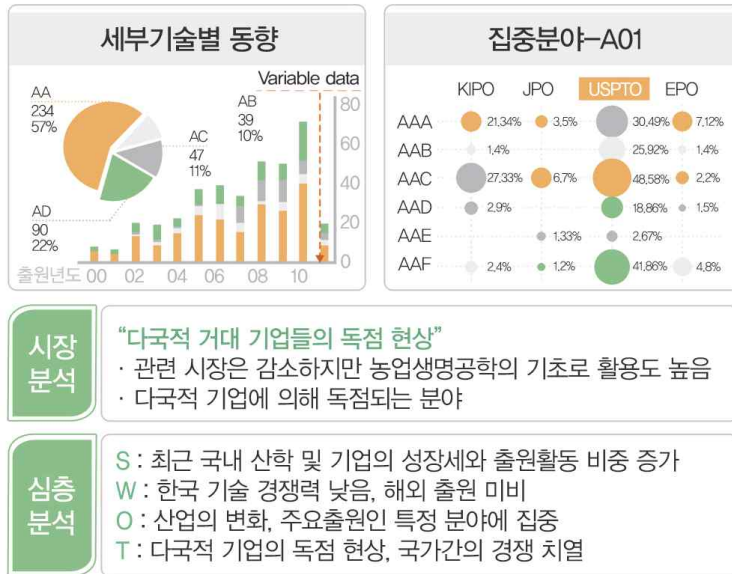
○:공지기술 ●:일부 공지기술 X:공지기술 없음

매우높음	높음	보통	낮음	매우낮음
· 핵심기술 및 보조기술에 대하여 매우 유사한 선행특허 존재	· 핵심기술에 해당하는 선행 특허 존재	· 핵심기술과 일부 유사한 선행특허 존재	· 핵심기술에 대한 선행특허 없음	· 핵심기술 및 보조기술에 대한 공지된 선행특허기술 없음
핵심기술 : ○ 보조기술 : ○	핵심기술 : ○ 보조기술 : ●, X	핵심기술 : ● 보조기술 : ○, ●, X	핵심기술 : X 보조기술 : ○, ●	핵심기술 : X 보조기술 : X

[IP 장벽도 판단에 따른 공지기술의 연구 활용 분석]

○ 포집 이산화탄소의 선상활용 분야 유망기술 발굴 방법론

- 특허동향조사 분석 결과를 활용한 세부 기술별 동향 및 집중분야 탐색 및 유망기술 발굴



[특허동향조사 데이터를 활용한 유망기술 탐색 예]

- 특허 및 논문 분석 지표 중 기술영향력지수(CII: Current Impact Index)와 기술력지수(TS: Technology Strength)를 활용하여 해양병원체 진단 및 예찰 관련기술 분야별·국가별 기술경쟁력을 분석함
 - 구간별 기술경쟁력 분석을 통해 최근 국가별 기술수준 및 과거 대비 기술력 변화 추이 등을 파악할 수 있음
- 특허 분석 지표 중 인용도 지수(CPP: Cites Per Patent)와 시장확보지수(PFS: Technology Strength)를 활용한 포지션맵 분석을 통해 해양병원체 진단 및 예찰 관련기술 분야별·국가별 기술수준을 분석함

[기술수준 분석 지표 설명]

구분	분석 지표	지표 설명	산출식
특허	인용도지수 (CPP)	<ul style="list-style-type: none"> • Forward Citation을 사용하는 지표로서 대상 특허건이 출원된 시점보다 나중에 출원된 특허가 대상특허를 어느정도 인용하였는가를 파악하여 특허의 질적 측면과 기술적 영향 및 중요성을 파악하는데 사용 	<ul style="list-style-type: none"> • CPP= 피인용 횟수(Forward Citation) / 전체등록특허건수
	시장확보지수 (PFS)	<ul style="list-style-type: none"> • 특허 패밀리 규모를 의미하며 직접적으로는 해당 특허의 지역적 보호 범위를 간접적으로는 해당 특허가 가지는 기술적 중요성과 혁신성과로의 가치에 대한 정보 제공 	<ul style="list-style-type: none"> • PFS= 특정분야에서 대상 국가의 평균 패밀리특허 국가 수 / 특정분야에서 전체 특허의 평균 패밀리 국가 수

(다) 특허분석 및 기술분석을 통한 R&D 방향제시 방법론

○ 특허동향분석 결과를 활용한 해양병원체 진단 및 예찰시스템 관련기술 수준 분석

- 기획대상 기술분야와 관련된 특허중심으로 통계분석 : 연도별/국가별 동향분석 및 주요출원인 동향분석을 통한 시장 Trend 분석

- 핵심특허 분석을 통한 IP 장벽도 판단 분석 및 공백특허 도출 : 해양병원체 진단 및 예찰시스템 관련기술에 대한 핵심특허의 공지기술 여부 파악에 따른 활용도 조사 분석

※ 장벽특허가 원천기술이나 요소기술로써 핵심특허로 선정되어 있을지라도, 선행기술이 있어 신규성이나 진보성이 흠결된 무효사유가 있는 경우, 공지기술로써의 활용도를 가질 수 있으므로 핵심특허가 등록된 상태인 경우라도 충분히 핵심특허 또는 요소특허의 분석이 필요함. (정석분석에 해당됨.)

- 미래시장 주도의 유망기술 R&D 전략 수립 방안 제시 : 미래시장 및 환경분석을 수반한 특허동향조사 분석으로 공백기술 파악 및 핵심특허 분석을 통한 미래 유망기술 발굴 및 R&D방향 전략 제시



[단계별 미래 유망기술 발굴 및 R&D전략 수립 방안]

○ 특허를 중심으로 한 기술동향분석 및 R&D방향성 도출과 종합적인 컨설팅 확보

- 특허동향조사를 기초로 한 IP R&D전략 수립 : 특허환경 분석 및 IP포트폴리오 제시를 통한 기술획득 전략 및 유망기술 발굴 전략 수립



- 특허동향조사를 통한 R&D기획 방향성 검토, 공백기술 도출 및 유망기술 발굴을 통한 신규item 창출 : 연구개발 방향 도출 및 원천 기술&특허 확보 방안 마련



[통합기술 흐름에 따른 특허동향 조사]

(나) 경제성 분석

경제성평가는 계획하고 있는 사업의 경제적 효율성을 분석하여 투자의 타당성을 검토하는 것을 말한다. 자원은 한정되어 있고 투자사업의 대안은 다양하므로 후보사업의 비용과 효과를 분석하여 투자의 최적화를 기하고 우선순위를 정할 필요가 있기 때문에 정부의 정책결정에 기준이 될 수 있는 객관적인 평가기법이 필요하다. 이를 위해 투자사업으로 인해서 발생하는 각종 편익과 비용의 총계를 산정하여 분석하는 경제성분석 방법을 사용하게 된다. 결국 경제성분석은 사업의 경제 (economic analysis) 성을 평가하기 위한 분석기법이라 할 수 있다.

(1) 평가기법 개요

1) (net present value, NPV) 순현재가

순현재가분석은 사업의 경제성을 분석하는 기법 중 하나로 일반적으로 순현재가가 0 보다 작으면 사업 안을 기각하고 보다 크면 가장 큰 순현재가를 나타내는 사업이 가장 높은 순위로 매김을 한다. 순현재가는 투자사업으로부터 미래에 발생할 편익과 비용의 차이인 순편익(net benefit) 을 현재 가치화하여 합산한 것이다 그러므로 적절한 할인율을 결정하는 것이 중요한 문제이며 고시된 할인율이 없는 경우 외국의 예나 시중 은행의 대출할인율을 고려하기도 한다. 순현재가는 미래의 연도별 순편익을 현재가로 할인하여 산출한다.

2) 비용 편익비율

이 분석은 현 시점으로 할인된 총편익과 총비용의 비를 나타내며 투자규모가 큰 사업이 유리하게 나타나는 문제점을 피하고 여러 가지 사업을 객관적인 NPV 입장에서 비교할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 같은 분석기간내의 할인된 총비용과 총 편익을 구하여 이들 값을 이용하거나 댐 사업과 같이 부속시설물이나 대체시설의 내용연한이 다른 경우에는 편의상 할인된 총액의 연간균등부금액을 비교하기도 하며 비용 편익비율은 같은 값을 가진다.

3) 내부수익율

내부수익율은 편익비용비가 0 이 되거나 순현재가를 0 으로 만드는 할인율을 말하며 NPV 와 IRR 은 서로 다른 경제성의 결론에 도달한다. 최초연도 에는 편익이 없는 것으로 간주하고 다음 해부터 할인된 순 편익의 합계가 0이 되는 할인을 구하면 그 값이 투자사업의 예상수익율을 의미하게 된다. 이 방법은 순현재가나 비용비를 구하는데 어떤 할인율을 적용해야 할지 불분명하거나 어려운 점이 많을 때 적용하는데 내부수익율에 관련하여 사업 개발자는 최소투자수익율을 , 설정하고 내부수익율이 최소투자수익율에 미치지 못하는 투자 사업은 참여하지 않게 된다. 또한 할인율이 최소투자수익율과 같은 값을 갖는 경우 비용 편익비율이 1 보다 작으면 이 사업계획도 기각하는 것이 원칙이다.

2.3 민감도 분석

(1) 경제성 분석에 사용된 각종 추정치의 오차를 보완하기 위하여 주요 비용단가 할인율 등 주요 변수의 변화가 경제성에 미치는 영향에 대한 민감도 분석도 수행하게 된다. 경제성 분석에서 비용과 편익은 조건에 따라 달라지므로 이러한 변화 경향을 미리 파악하여 편익과 비용에 대한 신뢰성을 검토하여야 한다. 이 경우 사업의 내부수익율을 평가하는 것이 그 방법 가운데 하나이다. 이 내부수익율의 오차 정도를 평가하기 위하여 민감도분석을 하며 정책 결정자에게 유용한 자료로 활용된다.(2) 내부수익율에

영향을 미치는 주요 인자는 투자비, 운영비, 산출량 등이며 이들 요소들을 독립적으로 변화시켜서 내부수익율의 변화 경향을 조사하게 된다. 이 변화 경향은 민감도지표를 통해 알 수 있다.

민감도지표는 다음 식과 같다 (sensitivity index, SI).

민감도지표 내부수익율의 변화 개별주요인자의 변화율 (SI) = / (%)

(3) 민감도지표를 계산하여 그 결과가 보다 크면 해당 주요 인자는 민감도가 크다고 판단하여 이에 대한 투자비증가요인의 발생을 억제토록 하며 민감도지표가 보다 적은 경우에는, 해당 주요 인자의 민감도가 낮으므로 경제성에 미치는 영향이 적다고 판단한다.

(2) 연구관리시스템 및 지원시스템 현황 (※연구비관리, 행정지원 등)

3. 기획연구 추진전략 및 방법

가. 연구개발 추진전략

(1) 연구개발 추진체계

주관연구기관	협동연구기관	위탁연구기관
<p>한국해양과학기술원</p> <p>1. 정책연구소</p> <ul style="list-style-type: none"> - 관련 국내외 정책, 개발 기술 경제, 산업성 분석 <p>2. 선박평형수센터</p> <ul style="list-style-type: none"> - 기획과제 총괄 - 선상활용기술 분석 - 특허분석 (의뢰) - 경제성 분석 (의뢰) - 전문가 자문 (의뢰) 		

(2) 세부 추진계획 및 방법

일련 번호	연구내용	세부추진 계획 및 방법	수행 기간 (주)	해당 기관
1	<ul style="list-style-type: none"> ■ 기술동향조사 <ul style="list-style-type: none"> - 특허 동향 - 기술 동향 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 특허사무소 등의 전문기관을 통하여 특허동향조사 실시 <ul style="list-style-type: none"> - 특허동향조사 추진 전, 전문가 회의를 통해 동향조사를 위한 기술트리 및 키워드 도출 - 기술트리는 FAST 방법을 이용하여 도출 - 기술동향은 포집 이산화탄소 전환기술에 대한 사례 분석 - 이산화탄소 포집기술 동향분석 	8주	주관기관
2	<ul style="list-style-type: none"> ■ 포집 이산화탄소 활용기술 및 파생기술 분석 <ul style="list-style-type: none"> - - 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 현재 주관기관에서 개발중인 기술 및 추가 활용기술 분석 실시 <ul style="list-style-type: none"> - 선박평형수 관리기술 분석 - 선박 오수처리 관리기술 분석 - 선박 배출 대기가스 관리 기술 분석 - 이외의 선상활용기술 분석 	8주	주관기관
3	<ul style="list-style-type: none"> ■ 포집활용기술 적용의 환경수용성 분석 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 특허사무소 등의 전문기관을 통하여 특허동향조사 실시 <ul style="list-style-type: none"> - 선박의 CO₂의 포집 시 발생하는 부산물에 대한 처리방안 제시 - 선상 내 활용 기술 적용 시 예상되는 환경문제 검토 및 해결방안 도출 	8주	주관기관/자문단
4	<ul style="list-style-type: none"> ■ 연구개발 타당성 분석 <ul style="list-style-type: none"> - 정책적 타당성 분석 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 정부 상위계획과의 부합성, 정부지원의 필요성 및 시급성, 관련 기관의 참여 및 사업추진 의지, 유사사례에 대한 국내외 정부지원 사례 등 분석 	8주	주관기관
5	<ul style="list-style-type: none"> ■ 연구개발 타당성 분석 <ul style="list-style-type: none"> - 기술적 타당성 분석 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 기존 연구사업과의 중복 및 연계성, 기술개발의 성공가능성, 기술개발의 파급효과, 기술개발 위험요인 검토 등 <ul style="list-style-type: none"> - 현재 기술의 적용 가능성 및 기술 개발 필요분야 검토 - 해양수산R&D사업으로 진행되고 있는 'CO₂해양지중저장기술개발'과제와의 연계 및 결과활용방안 제시 ■ 포집 CO₂의 활용요건 검토 <ul style="list-style-type: none"> -CO₂ 처리량, CO₂ 순도, 개발비용 등 	8주	주관기관
6	<ul style="list-style-type: none"> ■ 연구개발 타당성 분석 <ul style="list-style-type: none"> - 경제적 타당성 분석 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 편익/비용 비율(B/C ratio), 순현재가치(NPV), 내부수익율(IRR) 등의 기법을 활용한 경제성 분석, 사회·경제적 파급효과 등 분석 <ul style="list-style-type: none"> - CO₂ 이용량 분석 	8주	주관기관
7	<ul style="list-style-type: none"> ■ 국내수요자의 Needs 분석 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 주요 수요자(민·관·산·학계 포함)에 대한 의견 검토 실시 <ul style="list-style-type: none"> - 조선소 및 선주 등 수요자 의견 수렴 필요 - 국내 선급(KRS) 등 의견 수렴 필요 - 이산화탄소 및 에너지 정부 유관기관 의견 수렴 필요 - 기술개발에 대한 국내 대학의 의견 수렴 	8주	주관기관/자문단

		필요		
8	■ 연구개발 결과의 기대 효과	■ 본 기술 개발로 예상되는 향후 국내 조선산업의 기술적·경제적·사회적 파급효과를 구체적 제시 - 자문위원 회의를 통한 결론 도출	4주	주관기관/자문단
9	■ 연구개발 추진계획 수립	<ul style="list-style-type: none"> ■ 추진전략, 기술개발 로드맵(TRM), 추진체계 제시 - 산연 연계방안, 연차별 기술개발 로드맵 및 기술이전 전략 방안 포함 ※ 과제 중복성검토 및 유사 과제들과의 차별화 전략 포함 ■ 소요예산, 연구기간, 소요인력 제시 - 소요내역별 산출근거, 민간투자확보 방안 등 포함 - 연구개발 성과평가를 위한 정량·정성적 성과지표 및 평가방안 제시 · 최종(성과)목표에 부합하는 로드맵의 각 핵심개발기술별 성과수준 제시 	4주	주관기관/자문단
10	■ 종합 요약 보고서 작성	■ 위 결과를 바탕으로 한 보고서 작성 - 자문위원 검토 실시	4주	주관기관/자문단

(3) 주요 추진 일정

연구수행기관	일련번호	연구내용	추진 일정 (월)						비중 (%)
			1	2	3	4	5	6	
주관 연구기관 (기관명)	1	활용기술개발 동향 및 환경분석	■	■					20
	2	정책동향 및 경제성 분석		■	■	■	■		10
	3	활용기술 및 파생기술 분석	■	■	■				30
	4	국내수요자의 Needs 분석		■	■	■			10
	5	활용기술 적용 및 환경수용성 분석		■	■	■			15
	6	연구개발 추진체계 수립				■	■	■	5
	7	자료정리 및 기획보고서 작성						■	■

나. 연구 추진역량

(1) 연구진의 인적 능력

- 연구책임자 주요 연구업적 및 활동(최근 5년 간)

- 수상경력

연 도	수 상 명	수 상 내 용
2004	우수논문상	창립31주년 기념
2009	국토해양부장관표창	바다의 날 기념
2011	우수논문상	학술지 OPR 논문상
2013	KIOST인상	한국해양과학기술원 2013 제1회

- 특허/프로그램 출원 · 등록실적

번호	특허/프로그램명	국가명	출원 등록일	출원 · 등록순번 / 출원 · 등록자수	비 고
1	선박평형수내의 외편모조류 검출을 위한 헤테로캄사 트리케트라 유래 다클론항체	대한민국	2012.03.15	5/5	
2	외편모조류 검출을 위한 외편모조류 특이 단일클론 항체 및 이것의 용도	대한민국	2014.01.20	4/5	
3	평형수 처리장치용 테스트장치 및 제어방법	대한민국	2014.05.12	1/5	
4	평형수 처리장치용 테스트장치	대한민국	2014.05.12	1/5	

- 연구논문 발표 실적 등(동 과제와 관련성이 높은 최근 5년 이내 위주)

연구 제목	연구 내용	연구 기간	발표서적 또는 학술지명 (연호권호 포함)	연구수행 당시의 소속기관	역할 (연구책임자 또는 연구원)	연구비 지급기관	비고
Temperature-regulated egg production rate, and seasonal and interannual variations, <i>Paracalanus parvus</i>	C O 2 변환, 농축	2009-2010 (2013)	JOURNAL OF PLANKTON RESEARCH(35(5), 1035-1045)	한국해양과학기술원	책임	한전전력연구원	
Algicidal activity of the thiazolidinedione derivative TD49 against the harmful dinoflagellate <i>Heterocapsa circularisquama</i> in a mesocosm enclosure	사멸질	2012 (2013)	Journal of Applied Phycology(25(5), 1555-1565)	한국해양과학기술원	참여	한국해양과학기술원	
Survival potential of autotrophic phytoplankton species collected from ballast water in international commercial ships	선박평수	2012 (2012)	New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research (46, 125-136)	한국해양과학기술원	책임	한국해양과학기술진흥원	
Effects of temperature and salinity on growth of <i>Thalassiosira pseudonana</i> (Bacillariophyceae) isolated from ballast water	“	2011 (2011)	Journal of Freshwater Ecology (26, 547-552)	한국해양과학기술원	책임	한국해양과학기술진흥원	
Shifts in biogenic carbon flow from particulate to dissolved forms under high carbon dioxide and warm ocean conditions	“	2011 (2011)	GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS (38(L08612), 1-5)	한국해양과학기술원	책임	한국해양과학기술진흥원	

- 정부출연 개발과제 수행실적

성명	연구과제명	연구수행기관	참여시작	참여개월수
과학기술인번호	부처명/사업명	참여유형	참여종료	연구개발비(백만원)
신경순	C02 변환·농축·해양저장 기술	한전전력연구원	2012.07	12
10120027	지식경제부/출연사업	세부책임자	2013.06	590
신경순	선박평형수 유해수중생물 모니터링 장치 개발	해양시스템안전연구소	2014.08	12
10120027	해양수산부/출연사업	세부책임자	2015.07	160
신경순	USCG Phase II 시험, 평가 및 인증시스템구축	한국해양과학기술진흥원	2014.04	12
10120027	해양수산부/출연사업	참여연구원	2015.03	792
신경순	2012년도 해양생태계 유해생물 해파리피해예방연구	한국해양과학기술원	2012.12	13
10120027	해양수산부/용역사업	참여연구원	2013.12	30

- 기타연구원(박사급 이상) 주요 연구업적 및 활동(최근 5년 간)

최 근형

연구제목	발표서적 또는 학술지명(년호권호 포함)	연구수행당시의 소속기관	역할	비고
IMPACT OF SAND EXTRACTION ON FISH ASSEMBLAGES IN GYEONGGI BAY, KOREA	Journal of Coastal Research http://dx.doi.org/10.2112/JCOASTRES-D-12-00145.1 (2013년)	한국해양과학기술원	연구 및 저술	
Temperature-regulated egg production rate, and seasonal and interannual variations, <i>Paracalanus parvus</i>	Journal of Plankton Research 35: 1035-1045 (2013년)	한국해양과학기술원	연구 및 저술	교신저자
Migration History and Habitat Use by Javelin goby <i>Synechogobius hasta</i> as Inferred from Otolith Sr:Ca Ratios	Journal of Coastal Research 10.2112/JCOASTRES-D-12-00204.1 (2013년)	한국해양과학기술원	연구 및 저술	
Mesozooplankton distribution patterns and grazing impacts of copepods and Euphausia crystallorophias in the Amundsen Sea, West Antarctica, during austral summer	Polar biology 36:1215-1230 (2013년)	한국해양과학기술원	연구 및 저술	
Collapse of the Crustacean Mesozooplankton in the Northern East China Sea: Effects of the Three Gorges Dam?	JOURNAL OF COASTAL RESEARCH 29:1464-1469 (2013년)	한국해양과학기술원	연구 및 저술	교신저자

5) 연구참여

구 분	과제명	지원기관 (위탁처)	연구비 (천원)	기간 (YYYY.MM ~YYYY.MM)
총괄책임자	해양 외래 저서생물의 유입 모니터링과 GARP 모델 분석을 통한 확산 예측	한국연구재단	180,000	2010.05~2013.04
총괄책임자	강화남단 및 한강하구역 잔류유기오염 물질 생태축적연구 및 관리기술 개발	경기씨그랜트	37,000	2010.01~2010.12
참여연구원	Improve management of critical habitat in Yellow Sea	YSLME	100,000	2008.11~2009.11

- 참여연구진 및 자문위원의 구성

분야	성명	소속	전공	기획 참여내용	주요업적 활동
주관 참여	*****	한국해양과학기술원 (박사)	생물해양학	전체적 기획보조	연구재단 등 과제 다수 책임 및 참여
주관 참여	*****	한국해양과학기술원 (박사)	해양정책	해양국제정책, 법	IMO MARPOL 국내 전문위원
주관 참여	*****	한국해양과학기술원 (박사)	해양정책	해양국제정책, 법	국책연구 정책과제 다수 참여
자문	*****	포항공대 (교수)	화학해양학	자문 (기술활용 검토 및 환경수용성 자문)	국책 연구 다수 수행
자문	*****	선주협회 (부장)	기계공학	자문 (선주협회 검토)	연구개발 15년 경력
자문	*****	(주) 선보공업 (이사)	기계공학	자문 (선박평형수 및 기타 활용 자문)	조선기자재, 선박평형수 처리장치 다수 개발
자문	*****	한국선급 (책임검사원)	기계공학	자문 (국제동향, 선박안정성, 환경성)	선박평형수 국가 전문위원
자문	*****	한국에너지기술연구원 (박사)	화학공학	자문 (포집 이산화탄소 기술 활용)	국책연구과제 다수 수행
자문	*****	(주) 뉴워터텍 (박사)	해양학	활용기술 자문	국책연구과제 다수 수행, 해수부 5급 특채
자문	*****	(주) 뉴워터텍 (과장)	기계공학	활용기술 자문	BWMS개발 경력 8년

- 협동(위탁)연구책임자 주요 연구업적 및 활동(최근 5년 간)

※ 당해 과제와 관련된 주요 연구업적 또는 활동을 연도순으로 작성함

(2) 연구관리시스템 및 지원시스템 현황 (※연구비관리, 행정지원 등)

4. 참고 문헌

Jung, Y., et al. (2013). "Inactivation characteristics of ozone and electrolysis process for ballast water treatment using *B. subtilis* spores as a probe." *Marine Pollution Bulletin* 72(1): 71-79.

Lloyd's Register (2012). Ballast water treatment technologies and current system availability. Lloyd's Register's Understanding Ballast Water Management series.

Viitasalo, S., et al. (2005). "Ozone, ultraviolet light, ultrasound and hydrogen peroxide as ballast water treatments - Experiments with mesozooplankton in low-saline brackish water." *Journal of Marine Environmental Engineering* 8(1): 35-55.

국립환경과학원 (2012) 환경분야 CCS(이산화탄소 포집 및 저장)에 대한 법적근거 마련 연구 (I)

김태우 · 최수진 · 김종화, 송주영 (2012) 무격막식 해수 전기분해 방식을 통한 배연 탈질에 관한 연구. *Korean chemical engineering research = 화학공학* / v.50 no.5, 2012년, pp.825-829

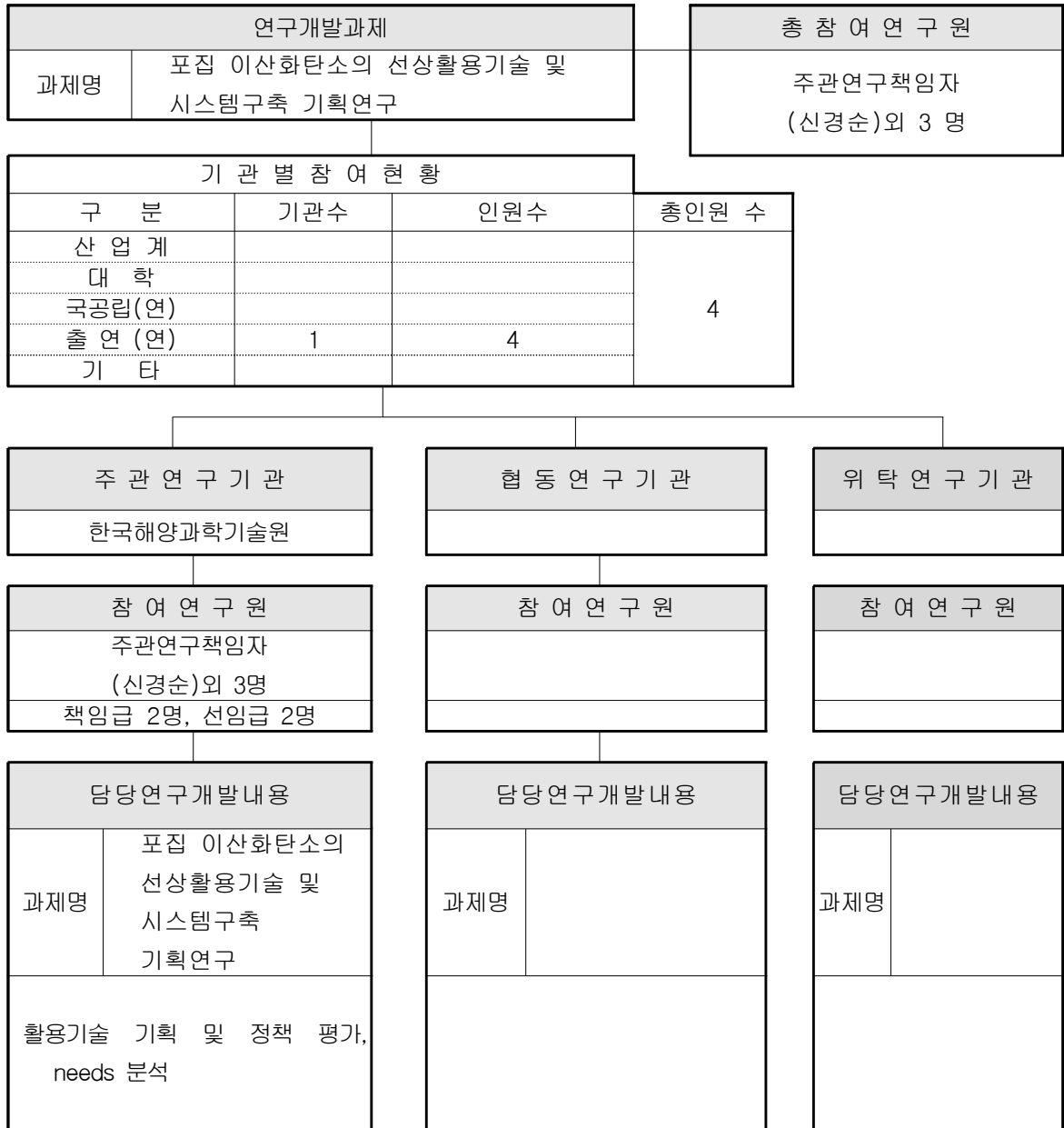
문상철. (2011) 이산화탄소를 재활용하는 CCU 기술의 개발이 빨라지고 있다. *LG Business Insight*, 28-35

최지나, 장태선*, 김범식 (2012) 이산화탄소 전환 기술의 현황 *CLEAN TECHNOLOGY*, Vol. 18, No. 3, 229~249

한국수출입은행 (2012) 그린쉽(Green-Ship; 고연비 · 친환경 선박) - 조선산업의 새로운 도전과 기회

5. 연구수행체계 및 연구참여진(연구조직)

가. 연구수행체계



나. 연구참여진(연구조직) 현황

(1) 주관연구기관의 주요 연구실적

구 분	연 구 내 용	지 원 기 관
주요연구업적 (당해과제와 관련 되는 연구만 기술)	USCG Phase II 시험, 평가 및 인증시스템 구축	한국해양과학기술진흥원
주요사업화 성공과제 및 성공 내용		

(2) 연구책임자

① 주관연구책임자

- 현황

주관연구책임자						
성명	한글	신 경 순		과학기술인등록번호	10120027	
	한문	申京順		E-mail	*****	
소 속	한국해양과학기술원	직 위	책임연구원	전화	055 639 8510	
				H.P.	*****	
				팩스	055 639 8509	
직장 주소	경남 거제시 장목면 장목1길 41					
학 력	졸업 연도	학 교		전 공	학 위	지도교수

직장경력	연도 (부터~까지)	해양학 박사		비 고		

- 주요 연구기획 실적(5개 이내)

연구제목	연구기간	연구수행 당시의 소속기관	역 할 (연구책임자 또는 연구원)	연구비 지급기관	비고
선박평형수 통합관리기술 개발 기획연구	2012.8.15.- 2013.2.14	한국해양과학기술원	연구책임	한국해양과학기술진흥원	
남해역의 NAP 추진을 위한 기획연구	2008.08.5.- 2008.11.10	한국해양연구원	연구책임	한국해양연구원	
해양생태계 건강지수(MEHI) 개발을 위한 기획연구	2008.3.1.- 2008.12.31	한국해양연구원	연구참여	한국해양연구원	
연안해역 건강도 평가 기술 개발을 위한 기획 연구	2006.6.15.- 2006.11.14	한국해양연구원	연구참여	한국해양연구원	
자연재해 예측예방 연구수행을 위한 사전 기획조사 사업	2003.12.1.- 2004.4.30	한국해양연구원	연구참여	공공기술연구회	

- 주요 연구실적(5개 이내)

연구 제목	연구 내용	연구 기간	발표서적 또는 학술지명 (연호권호 포함)	연구수행 당시의 소속기관	역 할 (연구책임자 또는 연구원)	연구비 지급기관	비고
Temperature-regulated egg production rate, and seasonal and interannual variations, <i>Paracalanus parvus</i>	CO ₂ 변환, 농축	2009-2010 (2013)	JOURNAL OF PLANKTON RESEARCH(35(5), 1035-1045)	한국해양과학기술원	책임	한전전력연구원	
Algicidal activity of the thiazolidinedione derivative TD49 against the harmful dinoflagellate <i>Heterocapsa circularisquama</i> in a mesocosm enclosure	사멸물질	2012 (2013)	Journal of Applied Phycology(25(5), 1555-1565)	한국해양과학기술원	참여	한국해양과학기술원	
Survival potential of autotrophic phytoplankton species collected from ballast water in international commercial ships	선박수평형	2012 (2012)	New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research (46, 125-136)	한국해양과학기술원	책임	한국해양과학기술진흥원	
Effects of temperature and salinity on growth of <i>Thalassiosira pseudonana</i> (Bacillariophyceae) isolated from ballast water	“	2011 (2011)	Journal of Freshwater Ecology (26, 547-552)	한국해양과학기술원	책임	한국해양과학기술진흥원	
Shifts in biogenic carbon flow from particulate to dissolved forms under high carbon dioxide and warm ocean conditions	“	2011 (2011)	GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS (38(L08612), 1-5)	한국해양과학기술원	책임	한국해양과학기술진흥원	

- 현재 참여하고 있는 국가연구개발사업(해당하는 경우에만 작성함)

부처명	과제명	지원기간	연구비 (백만원)	연구기간 (부터 ~ 까지)	역할 (연구책임자 또는 연구원)
한국해양과학기술진흥원	USCG Phase II 시험, 평가 및 인증시스템 구축	2013.04.- 2018.03	792	2014.04.- 2015.03.	연구책임
해양시스템안전연구소	선박평형수 유해수중생물 모니터링장치 개발	2014.08.- 2015.07.	160	2014.08.- 2015.07.	연구책임

(3) 참여연구원

참여연구원현황정보										
연구수행 기관	소속기관	성명	과학기술인 등록번호	직급 (소속기관 해당직급)	최종학위 및 자격사항			참여 기간 (개월)	참여율 (%)	구분 (정규, 임시)
					학위 연도	전공 학교	자격 사항			
주관-해양 과기원	한국해양과학 기술원	신경순	1012 0027	책임연 구원	*****					
"	"	최근형	1003 8393	선임연 구원						
"	"	양희철	1016 2677	책임연 구원						
"	"	김정은	1068 6110	연수연 구원						

다. 전문가 초청 활용

[단위 : 천원]

전문가 현황정보										
구분	세부 연구내용	성명	과학기술인 등록번호	국명	소속	직급	전공 (학위)	초청활용 기간	활용 내용	소요 경비
주관 연구기관	자문 (기술활용 검토 및 환경수용성 자문)	*****	10056383	대한민국	포항공대 (교수)	교수	화학해양학	6	자문	1,000
“	자문 (선주협회 검토)	*****		대한민국	한국선주협회 (부장)	부장	선박운항학	6	자문	1,000
“	자문 (선박평형수 및 기타 활용 자문)	*****		대한민국	(주) 선보공업	이사	기계설계	6	자문	1,000
“	자문 (국제동향, 선박안정성, 환경성)	*****		대한민국	한국선급 (책임검사원)	책임검사원	기계공학	6	자문	1,000
“	자문 (포집 이산화탄소 기술 활용)	*****		대한민국	한국에너지기술연구원 (박사)	책임연구원	화학공학	6	자문	1,000
“	자문 (활용기술개발)	*****		대한민국	(주) 뉴워터텍 (소장)	소장	해양학	6	자문	1,000
“	활용기술 자문	*****		대한민국	(주) 뉴워터텍 (과장)	과장	기계공학	6	자문	1,000
“	활용기술 자문	*****		대한민국	한국에너지기술연구원 (박사)	책임연구원	화학공학	6	자문	1,000
“	활용기술 자문	*****		대한민국	한국에너지기술연구원 (박사)	책임연구원	화학공학	6	자문	1,000
	자문 (선박평형수 및 기타 활용 자문)	*****		대한민국	(주) 선보공업	과장	기계설계	6	자문	1,000

분야	성명	소속	전공	기획 참여내용	주요업적 활동
주관 참여	*****	한국해양과학기술원 (박사)	생물해양학	전체적 기획보조	연구재단 등 과제 다수 책임 및 참여
주관 참여	*****	한국해양과학기술원 (박사)	해양정책	해양국제정책, 법	IMO MARPOL 국내 전문위원
주관 참여	*****	한국해양과학기술원 (박사)	해양정책	해양국제정책, 법	국책연구 정책과제 다수 참여
자문	*****	포항공대 (교수)	화학해양학	자문 (기술활용 검토 및 환경수용성 자문)	국책 연구 다수 수행
자문	*****	선주협회 (부장)	선박운항학	자문 (선주협회 검토)	국책연구 정책과제 다수 참여, 해운분야 경력 16년
자문	*****	(주) 선보공업 (이사)	기계설계	자문 (선박평형수 및 기타 활용 자문)	조선기자재, 선박평형수 처리장치 다수 개발
자문	*****	한국선급 (책임검사원)	기계공학	자문 (국제동향, 선박안정성, 환경성)	선박평형수 국가 전문위원
자문	*****	한국에너지기술연구원 (박사)	화학공학	자문 (포집 이산화탄소 기술 활용)	국책연구과제 다수 수행
자문	*****	(주) 뉴워터텍 (소장)	해양학	자문 (활용기술개발)	환경부 5급 특채 경력, 다수 연구개발 경험
자문	*****	(주) 뉴워터텍 (과장)	기계공학	활용기술 자문	BWMS개발 경력 8년

6. 연구개발비 소요 명세서

가. 정부출연금 배분 및 민간부담금(현금, 현물) 내역

(단위 : 천원)

구 분		주관-한국해양 과학기술원	협동기관명	공동기관명	위탁기관명	합 계
정부출연금		59,000				59,000
민 간 부담금	민간현금					
	민간현물					
	소계					
합계		59,000				59,000

나. 해당연차 연구개발비 총괄 소요 명세서

(단위 : 천원)

비목	세목		주관기관	협동기관	공동기관	위탁기관	합계	
직접비	인건비	미지급						
		지급	현금	12,325				12,325
			현물					
	학생인건비							
	인건비소계		12,325				12,325	
	연구장비·재료비	현금						
		현물						
	연구활동비		34,240				34,240	
	연구과제추진비		4,935				4,935	
	연구수당		1,600				1,600	
	연구비소계		40,775				40,775	
	위탁연구개발비							
	간접비		5,900				5,900	
연구비 총액		59,000				59,000		
총계	정부출연금		59,000				59,000	
	민간부담금	민간현금						
		민간현물						
		소계						
	합계		59,000				59,000	

다. 민간부담 연구비중 참여기업별 부담금액(참여기업이 있는 경우만 기재)

기업명	기업유형	민간부담액(단위 : 천원)		
		현금	현물	계
합계				

라. 비목별 연구개발비 총괄 소요 명세서

(1) 주관연구기관_한국해양과학기술원

(가) 직접비

- 인건비

[단위 : 천원]

미지급 인건비										
구분	성명	과학기술 인번호 (생년월일)	부서명 (직급)	시작일	종료일	참여 개월수	참여율 (%)	월급여	금액	비고
해당없음										
합계										

[단위 : 천원]

지급 인건비										
구분	성명	과학기술 인번호 (생년월일)	부서명 (직급)	시작일	종료일	참여 개월수	참여율 (%)	월급여	금액	비고
주관 - 한국해양과 학기술원	신경순	10120027 (630805)	선박평 형수연 구센터 (책임연 구원)				*****			
"	최근형	10038393 (690720)	선박평 형수연 구센터 (선임연 구원)							
"	양희철	10162677 (691201)	해양정 책연구 소(책임 연구원)							
"	김정은	10686110 (740731)	해양정 책연구 소(연수 연구원)							
합계									12,325	

- 학생인건비

(단위 : 원)

구분	월 급여	man-month 투입 총량	총액	비고
박사후연구원				
박사과정				
석사과정				
학사과정				
합계				

- 연구장비·재료비

(단위 : 원)

구분	품명	규격	단위	수량	단가	금액	비고
구입							
기보유							현물
임차							현금
합계							

- 필요성 및 용도

구분	품명	필요성 및 용도
연구장비		
재료비	시작품/	
	시제품/	
	시험설비	
	제작	

- 연구활동비

(단위 : 원)

구 분		산 정 기 준	금액	비 고
여 비	국 외	1 건	3,990,000	
인쇄,복사,인화,슬라이드 제작비		1 건 - 보고서 인쇄비 : 1,500,000원	1,500,000	
공공요금				
제세공과금, 수수료				
위탁정산 수수료		450,000	450,000	
전문가 활용비	국내전문가	자문료 : 250,000원/회×4회×10인=10,000,000원 이기택, 이철중, 이현영, 박영철, 김형오, 서성진, 민병무, 박기태, 정순관, 장원진	10,000,000	
	국외전문가	자문료 : 00원/회×00회×00인= 항공료 : 00원×00인= 체재비 : 00원/회×00회×00인=		
교육훈련	국 내	건		
	국 외	건		
기술정보수집비				
문헌구입비				
회의장 사용료, 세미나 개최비				
학회·세미나 참가비		국외 1회 X 1,300,000 원	1,300,000	
원고료, 통역료, 번역료, 속기료				
기술도입비		기술명 : 도입국 : 금액(원) : 관련세부연구내용 :		
시험, 분석, 검사, 임상시험, 기술정보수집, 특허정보조사 등 연구개발서비스 활용비		2건 - 연구용역 1 (포집 이산화탄소 활용 관련 기술 특허 분석 및 기술동향 분석) : 1회×10,000,000원 - 연구용역 2 (포집 이산화탄소 선상활용 관련기술 경제성분석) : 1회×7,000,000원	17,000,000	
세부과제 조정·관리비		인건비×()%		
합 계			34,240,000	

- 국외여비 산출근거

(단위 : 원)

차수	직급	인원	횟수	국외여비 세부산출 내역	금액
1	선임급	1	1	{(일비 36천원+식비 70.8천원) x 5일} + (숙박비 114천원 x 4박) + 왕복항공운임 3,000천원	3,990,000
	소계				
	출장 목적 및 사유			4 th Carbon Dioxide Utilization Conference 2015 참가	
	해당 연구개발과제 관련 내용			포집 CO2 활용 신기술, 시장 및 국제 규제 동향 파악	
	국내에서 관련정보를 입수하기 어려운 이유			- 주로 미국, 유럽 컨퍼런스를 중심으로 신기술이 소개되고 있음 - 제한된 기간의 기획과제를 위해 CO2활용 기술 정보를 습득할 수 있음	
	출장자	최근형		출장 목적지 및 기관	미국, 샌안토니오
	출장기간	('15. 02.)			
합계					

- 연구과제추진비

(단위 : 원)

구분	산정기준	금액	비고
국내 출장여비	거제↔서울(1박2일) : 2인 X 4회 X 313,000원 = 2,504,000원	3,424,000	
	거제↔부산(1박2일) : 4인 X 2회 X 115,000원 = 920,000원		
시내교통비	331,000원	331,000	
사무용품비			
연구환경 유지를 위한 기기비품의 구입, 유지비용 등			
회의비(연구활동비의 회의장 사용료, 전문가활용비는 제외)	23,600원 x 10인 x 5회 = 1,180,000원	1,180,000	
식대			
합계		4,935,000	

- 연구수당

(단위 : 원)

구분	산정기준	금액	비고
연구수당	인건비 x 12.98% = 1,600,000원	1,600,000	
합계		1,600,000	

- 위탁연구개발비 : 원

(나) 간접비

(단위 : 원)

항목	세부항목	산출 내역	금 액	비 고
인력지원비	지원인력 인건비	총연구비(위탁비제외)×5.9%	3,481,000	
	연구개발능률성과급			
연구지원비	기관 공통지원경비	총연구비(위탁비제외)×0.5%	295,000	
	사업단(연구단) 운영비			
	연구실 안전관리비	총연구비(위탁비제외)×0.8%	472,000	
	연구보안관리비			
	연구윤리활동비			
	연구개발준비금	총연구비(위탁비제외)×1.6%	944,000	
	대학 연구활동 지원금			
	대학의 연구관련 기반시설 및 장비 운영비			
성과활용 지원비	과학문화활동비	총연구비(위탁비제외)×1.2%	708,000	
	지식재산권 출원·등록비	(규격, 단위, 수량, 단가 등)		
	기술창업 출연·출자금			
소계		총연구비(위탁비제외)×10%	5,900,000	

7. 연구성과의 등록·기탁 의향

- 본 과제 수행을 통해 창출된 결과물(동향분석보고서, 최종보고서 등)을 국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조(연구개발결과의 공개)에 따른 연구 성과 분야별 관리 유통 전담기관에 등록 또는 기탁하도록 함

해양수산 연구개발과제 요약서

요 약 서							
사 업 명	해양수산연구기획			과제번호	20140525		
연구(기술)분야	국가과학기술 표준분류체계	대분류	EH	중분류	EH06	소분류	EH0699
	전문분야분류	※연구(기술)분야는 코드번호만 기재					
과 제 명	포집 이산화탄소의 선상활용기술 및 시스템구축 기획연구						
연구기관	한국해양과학기술원		연구책임자		신경순		
연도별 연구개발비 소요 예상액				(단위 : 천원)			
연 도	정부 출연금	기업부담금			정부외 출연금	상대국 부담금	합계
		현금	현물	소계			
1차년도	59,000						59,000
2차년도							
3차년도							
4차년도							
5차년도							
총계	59,000						59,000

요약서 (연구개발목표 및 내용)	
연구개발 개요	CO2 포집기술은 육상에서는 이미 상용화 수준이며 다만 효율증대가 문제화되고 있다. 이에 반해 포집된 CO2 활용기술은 매우 제한되어 있고 특히나 선박에서의 선상활용기술은 전무한 상태이다. 본 제안은 육상포집 이산화탄소와 또한 향후 CO2 선상 포집 기술 개발에 따른 이산화탄소 선상활용기술 (선박평형수, 오수 처리 활용, NOx 처리 등) 시스템 구축, 실제 선박 장착 및 기술 적용 가능성 기획을 내용으로 하고 있다.
최종목표	본 제안은 CO2 선상 포집 및 이의 선상활용기술 (선박평형수, 오수 처리 활용) 및 기타 선상활용시스템 구축 및 성능 평가, 포집에서 활용에 이르는 하나의 unified system 구축 및 실제 선박 장착 및 기술 적용 가능성을 기획 평가 하는데 있다.
연구내용 및 범위	<p>포집 이산화탄소 활용기술로서의 1) 배기 폐가스의 NOx 제거, 2) 선박평형수 처리 기술 고도화, 3) 선박 오수 처리 기술 적용 가능성을 검토하고 해양수산R&D사업으로 진행되고 있는 'CO2해양지중저장기술개발'과제와의 연계 및 결과 활용방안을 제시한다.</p> <p>이와 관련된 산업계의 needs, 정책적 타당성, 경제적 타당성, 환경수용성 등을 검토하고 평가한다.</p> <p>본 기술 개발로 예상되는 향후 국내 조선산업의 기술적·경제적·사회적 파급효과를 구체적으로 제시한다.</p> <p>향후 본과제 추진시 산연 연계방안, 연차별 기술개발 로드맵 및 기술이전 전략 방안 포함추진전략, 기술개발 로드맵(TRM), 추진체계를 제시한다.</p> <p>-</p>

요약서	
세부목표	연구내용 및 방법
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 관련 특허 분석 ▪ 국내 기술 동향 분석 ▪ 국외 기술동향 분석
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 육상포집 이산화탄소 활용 국제 정책 동향 및 규제 분석 ▪ 선박의 배출가스 규제에 대한 국제 동향 분석 ▪ 선상활용 기술과 관련된 규제 및 국내 정책 분석 ▪ 기술 및 규제 관련 국외 정책 분석
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 선박평형수 처리 활용 ▪ 선박 오수 처리 활용 ▪ 선박배출 NOx 저감 활용
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 활용기술에 따른 환경문제 분석 및 평가 ▪ 활용기술의 수월성 (선박 적용) 평가 ▪ 해양수산R&D사업으로 진행되고 있는 ‘CO₂해양지중 저장기술개발’과제와의 연계 및 결과 활용방안 제시
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 산학연 기관 의견 반영 <ul style="list-style-type: none"> - 조선기자재 및 선주 등 수요자 의견 수렴, - 기자재 인증을 담당하는 국내 선급(KRS) 등 의견 수렴 - 이산화탄소 및 에너지 정부 유관기관 의견 수렴 - 기술개발에 대한 국내 대학의 의견 수렴
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 추진전략, 기술개발 로드맵(TRM), 추진체계 제시 <ul style="list-style-type: none"> - 산연 연계방안, 연차별 기술개발 로드맵 및 기술이전 전략 방안 포함 ※ 과제 중복성검토 및 유사 과제들과의 차별화 전략 포함 ▪ 소요예산, 연구기간, 소요인력 제시 <ul style="list-style-type: none"> - 소요내역별 산출근거, 민간투자확보 방안 등 포함 - 연구개발 성과평가를 위한 정량·정성적 성과지표 및 평가방안 제시 ·최종(성과)목표에 부합하는 로드맵의 각 핵심개발 기술별 성과수준 제시

요약서 (연구성과 활용방안)		
연구성과	기술적 기대성과	<ul style="list-style-type: none"> - 선상포집기술 개발 촉진 및 포집가스를 이용함으로써 저장의 문제를 동시에 상당부분 해결함 - 현재 개발된 BWMS에 비해 경제적이고 (전력 사용) 환경 친화적 시스템 개발 및 기술 노하우 축적 - 포집과 활용을 아우르는 하나의 unified system 개발 관련 분야 기술 개발 촉진
	사회·경제적 파급효과	<ul style="list-style-type: none"> ■ 경제산업적 효과 <ul style="list-style-type: none"> - 다학제적 융복합을 통해 해양 신산업을 창출하고, 국제적환경·안전 이슈에 선제적 대응 ■ 선박기인 이산화탄소 저감에 대한 인식 확산 <ul style="list-style-type: none"> - 기후변화의 주원인인 이산화탄소 배출 저감 필요성 인식 증대 - MARPOL 선박기인 오염물질 규제에 대한 능동적 선제적 대처 및 임박한 국제 규제에 대처함으로써 관련산업 보호 ■ 해양환경 보존 기여 <ul style="list-style-type: none"> - 침입종 주요 경로인 선박평형수처리에 활용함으로써 외래종유입 저감에 기여 - 또한 오수 처리 활용을 통한 해양환경 보존 - NOx 저감 기여를 통한 선박기인 대기 오염 감소
활용방안		<p>Full-scale BWMS 개발 추진</p> <ul style="list-style-type: none"> - 중기업 기술이전을 통한 full-scale BWM 개발 및 IMO 승인 - 다른 기술과의 접목 시도 (예, H2O2 에 CO2 결합) - 축적된 기술과 지식을 다른 기술에 접목하여 성능테스트

요약서 (핵심어)					
핵심어	핵심어1	핵심어2	핵심어3	핵심어4	핵심어5
국문	이산화탄소	선박	활용	환경	포집
영문	carbon dioxide	vessel	utilization	environment	capture

Elsevier Editorial System(tm) for Marine Pollution Bulletin
Manuscript Draft

Manuscript Number: MPB-D-14-00983R1

Title: Enhancing the efficacy of electrolytic chlorination for ballast water treatment by adding carbon dioxide

Article Type: Research Paper

Keywords: electrochlorination; carbon dioxide; synergistic effects; ballast water

Corresponding Author: Dr. KeunHyung Choi,

Corresponding Author's Institution: Korea Institute of Ocean Science and Technology

First Author: Hyung-Gon Cha

Order of Authors: Hyung-Gon Cha; Min-Ho Seo; Heon-Young Lee; Ji-Hyun Lee; Dong-Sup Lee; Kyoungsoo Shin; KeunHyung Choi

Abstract: We examined the synergistic effects of CO₂ injection on electro-chlorination in disinfection of plankton and bacteria in simulated ballast water. CO₂ injection notably decreased from the control the number of *Artemia franciscana* surviving (1.8 and 2.3 log₁₀ reduction in seawater and brackish water, respectively at 6 ppm TRO+ CO₂) compared with water electro-chlorinated only (1.2 and 1.3 log₁₀ reduction). The phytoplankton *Tetraselmis suecica* was completely disinfected at > 4ppm TRO with and without CO₂ addition. The effects of CO₂ addition on heterotrophic bacterial growth was not different from electro-chlorination only. TRO more rapidly declined in electro-chlorination of both marine and brackish waters compared to chlorine + CO₂ treated waters. Total concentration of trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs) measured at day 0 in brackish water test were found to be 2- to 3-fold higher in 6 ppm TRO + CO₂-treated water than in 6 ppm TRO treated water.

Reviewers' comments:

Reviewer #1: General comments:

- Check again the wording/english language
 - Check the orthograph in the whole article as some letters in several words were missing.
 - Several brackets with numbers are included in text and table in the whole article
 - The "mortality rate" wording used to be more appropriate to use than "killing" word
- >> More attention has been taken care of**

Page 2. Missing important data in the abstract: chlorination was performed at dosages of 4 and 6 ppm. Testing was performed in both seawater and brackish water quality as defined by IMO G8 guidelines. Quantify the number of log reduction obtained for *A. franciscana* with and without Co₂ injection with both water qualities compared to control water. The effect of CO₂ injection into electrochlorination process couldn't be shown as 100% *T. suecica* was inactivated for all treatments. Quantify the number of log reduction obtained for heterotrophic bacteria with and without Co₂ injection with both water qualities compared to control water. Precise in which WQ (brackish or seawater) these DBP results are coming from. IMO requires "disinfection" of the ballast water, not "sterilizing".

>> revised to include those points (see abstract)

Page 4 L26. It seems like one too much brackets.

>>corrected

Page 4 L28. Please replace "higher" by "high" or mention "higher than" what.

>> corrected

Page 4 L46. The water quality (DOC, etc.) should be mentioned as an important criteria for the production/consumption of TRO in the two water qualities studied here: Brackish water with >50mg/L TSS and >5 mg/L DC against seawater with only >1mg/L TSS and >1mg/L DOC. Very little, if not, discussion about the effect of TSS and DOC on the TRO consumption. The analysis results for water quality of the initial test water should be provided (TSS, DOC, etc.) as required by IMO G8 guidelines for better understanding of the study results.

>> The information is provided in this revision (Table 1).

Page 4 L60. "lower pH" than what?

>> corrected

Page 5 L56 and Page 6 L19. Why so many littererature references for only one G8 guideline document which summarizes the test water quality criteria? All these 3 references (IMO 2008 a), b) and c)) were not included in the references list at the end of the article.

>> corrected

Page 5 L16-30 The product/supplier details for the diverse substantives added to the test water should be mentioned, as for glucose, and so on.

>> I assume this refers to page 6, and the info is given here (p. 6, section 2.3)

Page 6 L 35. The details about the experimental set-up, how the test cycles were performed are missing; as how many 1m³ tanks were used for each test including one or several treatment cycles and one or everal control cycles, the duration of each treatment, water transfer flow rate from tank to tank, etc... The different applied treatments should be detailed here: electrochlorination alone (4ppm and 6 ppm) with or without Co₂. How was the control

water processed (through pumping only or what?). A schematic figure could be helpful to understand how the system was operated.

>> The experimental design has been largely revised (p.6-9).

Page 6 L44. Incubation time for artemia and tetraselmis culture is missing. The origin of the tetraselmis species and supplier of f/2 Guillard medium should be provided. Culture conditions for Tetraselmis as temperature and pH are missing.

>> The info was added (p.7, first paragraph).

Page 6 L37. Missing an "s" in the word "repre(s)enting".

>> corrected

Page 7 L56. Missing an "i" in the name "suec(i)ca".

>> corrected

Page 7 L46. From where the bacteria and DBP samples were collected from and in which volum/sample container ?

>> 1L sterile bag for bacteria, 1L amber bottle (Duran) for DBP. This has been added to the text (p.8, section 2.6).

Page 7 L60. The final volume of the sample after uconcentration of artemia should be provided.

>> provided and for phytoplankton as well (p.9, first paragraph)

Page 7 L26-40. It is unclear to me if the YSI sonde was measuring all parameters; Temperature, salinity, dissolved oxygen, pH, and turbidity prior testing. The same sonde was used for pH measurements during testing and at the end of testing as mentioned in L51?

>> corrected (p.8 section 2.5)

Page 7 L51. Unclear to me if the pH and TRO were measured either in the 10L or 1L samples and how.

>> water was poured into 500 ml glass beakers every 10 min. revised (p.8 section 2.5) .

Page 8 L12. Write correctly "suecica".

>> corrected

Page 8 L33. The supplier details of the Zobell marine agar should be provided.

>> amended (p.9 last paragraph)

Page 9 L10. Please mention the time period of the observed pH decrease for better precision.

>> amended (p.10, section 3.3)

Page 9 L12-21. Please mention to what the "Lower" pH refers to: lower pH than what? Please rephrase this for better understanding.

>> revised

Page 9 L46. "about four times that in the treatment" should be replaced by "about four times HIGHER than in the treatment...".

>> revised

Page 9 L49-50. Unclear sentence. Please rephrase it.

>> deleted

Page 10 L5-10. For which water quality (seawater or brackishwater) the DBP analysis was performed?

>> corrected (p.11, section 3.4)

Page 10 L5-10. "highest concentration AT 24 ppm", "at" should be replaced by "of"

>> corrected

Page 10 L33. As long as there is less than 1 log unit between the results, the difference between the results can not be considered as significant and doesn't show any significant effect. In addition, it was observed 1 log unit difference between some parallel trials (Brackish water Trial 1/3 vs. Trial 2 for 6ppm treatment) , so the difference between results should then be higher than 2 log to be able to conclude anything.

>> rephrased (p.12, section 3.4)

Page 10 L-27-40. Why there are [24] and [25] in the text?

>> removed

Page 10 L44. Even if the Tetraselmis couldn't be detected in the 4ppm treated water, the results should be shown for comparison between untreated and treated waters . The results for treated water should be reported as "< detection limit" by specifying the detection limit value of the applied analysis method. If no Tetraselmis was observed in control waters either, the study can not be validated.

>> Its results were added (Fig. 4) in the text (p.12, section 3.5, 2nd paragraph)

Page 11 L14. Please write correctly "heterotrophic" bacteria.

>> corrected

Page 11 L19-21. I don't agree with the statement that the study show a "killing" effect on the bacteria, as for the few numbers presented for bacteria concentration, no significant differences could be observed between treatment with or without CO2 for a same TRO concentration neither in seawater or brackish water quality.

>> agreed and revised (p.13, first paragraph of discussion). E.coli part was removed

Page 11 L30. Why "[26]" in the text?

>> It was typo and removed

Page 12 L10-12. I don't agree with the sentence: "It also seems that the compositional shift of DBPs (Table 2) makes the combination of CO2 and electro-chlorination more effective for killing organisms". None result in this study indicates that the inactivation rate of organisms increased with the DBP shift/formation. In contrary, other study (Delacroix, 2013) shows that there was no correlation observed between DBP and organisms inactivation, but only between TRO concentration and organisms inactivation.

>> agreed and revised (p.14, last paragraph), but I think this is the area of further research.

Page 12 L35-58. No discussion of DBP/TRO concentrations differences between the two water qualities studied for a same treatment. Why the TRO decreased faster in brackish water than in seawater ?

>> I presume that the question was that the TRO decreased faster in seawater. This is now discussed (p.15, end of the first paragraph)

Page 13 L5-7 and L16-20. Please indicate the voltage applied during this study in order to compare with the voltage data mentioned from other publications. The discussion would be

significantly enriched by indicating the voltage difference applied during this study for a same TRO but with or without CO₂. This in order to confirm the argument of the article that the presence of CO₂ might reduce the power consumption/TRO consumption: in presence of CO₂ less voltage will be necessary to apply to the water than in absence of CO₂ for the same TRO production in a same water quality.

>> Figure 1 was added and a section 3.2 was added (p.10). The text was revised as it sounds as if adding CO₂ reduce power consumption to generate equal amount of TRO as electrochlorination only produces (p.16. end of first paragraph)

Page 13 L26. I don't agree with the following statement: "In our study, 4 ppm TRO was required for complete inactivation of E. coli and T. sueica,". First, the density of E.coli was not analysed in this study. Secondly, the complete inactivation of T. sueica was not validated as no results for control water was presented or mentioned.

>> revised (p.16, first paragraph), and Figure 4 is added.

Page 13 L28-32. I agree with the argument of salinity level (electrolyte concentration) as critical parameter for the TRO production which applies for both large and small organism, but the concentration of TSS and DOC which affect significantly the TRO consumption is at least as important and not mentioned at all in the whole article. Especially when the study applies both seawater (with low load of particles and dissolved matter) quality and brackish water quality (with high load of particles and dissolved matter) as required by IMO.

>> discussion was added (p.14, end of first paragraph)

Page 13 L 37. Please correct the word "rganisms".

>> corrected

Page 14 L5-14. I don't understand, please rephrase it. Was TRO level higher in test water with CO₂ before than after chlorination? Why the CO₂ might reduce TRO and DBP when it is observed in the study that: 1) TRO decay was slower with Co₂ than without CO₂, 2) most of the DBP concentrations were higher in test water with CO₂ than without CO₂?

>> agreed and deleted

Page 14 L19. "Lowered pH caused by CO₂ may..." should be replaced by "Lowered pH caused by CO₂ INJECTION or CONCENTRATION INCREASE may... for better understanding.

>> corrected

Page 14 L32. How "Carbon dioxide (=CO₂) is generally not considered as a pH reducer" when the contrary is correct and repeated several times through the article ?

>> Corrected

Page 14 L55. Please correct the wording of " from onboard the ship"

>> changed to "on board ships"

Page 14 L58. Please give the publication reference which is referring to "recent study"

>> added (p.17, second paragraph)

Page 15 L16. Please correct "enhances" by "enhanced"

>> corrected

Page 15 L17. I don't agree with the conclusion, as the results show no mortality rate differences with or without CO₂ for all treatments and all water qualities on bacteria and Tetraselmis, and the effect was not significant enough for artemia to fulfill the IMO requirement of <10 org./m³ at discharge on day 5. Then why should Co₂ be applied in

addition to electrochlorination? Especially when most of the BWMS removes large organisms by filtration before electrochlorination treatment step. Please give argumentation.
>> D2 may be met if we use a bit higher TRO+CO2, which we are currently investigating. And I think this is a matter of choice of using filters or enhancing with CO2. The tone was subdued and more discussion was given in the conclusion.

Page 15 L21. The power consumption data was unfortunately not presented in this study to be able to conclude this from this study.
>> provided (section 3.2 in p. 10)

Page 15 L23. The results of the study show the contrary; that most of the DBP concentrations were higher with CO2 than without CO2.
>> removed

Figure 1: I miss the discussion about why the pH dropped in control brackish water samples? Why the TRO decreased faster in seawater than in brackishwater, the contrary would have been expected, due to the higher load of organic particles in the brackishwater than in the seawater quality.
>> already addressed in the previous question

Figure 2: Why the figure 2 shows TRO Day 5 for 6ppm+CO2 of 2ppm while figure 1 shows different results of <1ppm for the same treatment?
>> Figure 2 just shows one of the results whereas Figure 3 shows the mean and 95% confidence limit of n=4

Table 1: Please, indicate for which water samples these DBP analyses were performed. Were these analyses performed in control water as well as some DBP might have been present in the challenge test water from the beginning before testing? "N.D" should be replaced by "<detection limit" by specifying the value of the detection limit of the applied analysis method.
>> It was from brackish water, which we now added to the text. In this particular study we haven't analysed DBPs in the control samples. However, in general, no DBPs were detected in control waters during land based tests. In the present study, the focus was the shift, if any, of DBPs by adding CO2 to electrolysis. ND replaced as suggested (table 1).

Table 2: Heterotrophic bacteria should be presented in CFU/mL, instead of CFU/0.1mL, and only differences of concentration >1log unit is considered as significant difference. Therefore the results should be presented in log units. The appropriate dilution series should have been applied to avoid "TNTC" results, and TNTC should be reported as > highest concentration which can be read on the plate taken in account the applied dilution factor. Otherwise it is not possible to compare the concentration without values, without knowing which minimum value "TNTC" represents, depending on the dilution series applied. Why there is [22] by "Trial 4" in head of the table?
>> revised as suggested (table 2)

Highlights

- Injection of CO₂ into electrochlorination increased plankton mortality compared to electrochlorination only.
- Total residual oxidant concentration remained higher during the 5-day incubation with CO₂ injection.
- Injection of CO₂ into electrochlorination can reduce power consumption.
- CO₂ used for electrochlorination for ballastwater treatment could be trapped from ships exhaust fumes.

1
2
3
4
5 **Enhancing the efficacy of electrolytic chlorination for ballast water treatment by adding**
6
7 **carbon dioxide**
8
9

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21 ^{1,2} Hyung-Gon Cha, ³Heon-Young Lee, ⁴Ji-Hyun Lee, ²Dong-Sup Lee, ¹Kyoungsoon Shin,
22
23 ¹Keun-Hyung Choi*
24
25

26
27
28 ¹South Sea Research Institute, Korea Institute of Ocean Science and Technology
29

30 41 Jangmok-1gil, Jangmok-myun, Geoje-si 656-834, Republic of Korea
31

32
33 ²Department of Oceanography, Busan National University, 2 Busandaehak-ro 63beon-gil,
34
35 Geumjeong-gu, Busan 609-735, Republic of Korea
36

37
38 ³New Water Tech Co. Ltd., Unit 204 Sanhak-Kwan, Dongkuk St. 32, Ilsan-donggu Goyang-
39
40 si 410-820, Republic of Korea
41

42
43 ⁴Korea Testing & Research Institute, 411 Daun-dong Jung-gu, Ulsan 681-802, Republic of
44
45 Korea
46

47
48
49
50
51 * Corresponding author

52
53 E-mail: keunhchoi@kiost.ac

54
55
56 Tel: 82-55-639-8545
57

58
59
60 *key words : electrochlorination, carbon dioxide, synergistic effects, ballast water*
61

1
2
3
4
5 **Abstract**
6

7 We examined the synergistic effects of CO₂ injection on electro-chlorination in killing
8 plankton and bacteria in simulated ballast water. CO₂ injection notably decreased the number
9 of *Artemia franciscana*, a brine shrimp, surviving during a 5-day post-treatment incubation
10 compared with water electro-chlorinated only. Heterotrophic bacterial growth was also more
11 suppressed in the combined treatment than without initial CO₂ injection. Total residual
12 oxidant concentration (TRO) more rapidly declined in electro-chlorinated waters compared to
13 chlorine + CO₂ treated waters, with significantly higher amount of TRO being left in waters
14 treated with the CO₂ + electro-chlorination treatment. Total concentration of trihalomethanes
15 (THMs) and haloacetic acids (HAAs) were found to be 2- to 3-fold higher in 6 ppm TRO and
16 CO₂-treated water than in 6 ppm TRO treated water. The addition of CO₂ to electro-
17 chlorination may be an effective measure to improve the efficiency of this sterilizing
18 treatment of ballast water.
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5 **1. Introduction**
6

7 Electro-chlorination is one of the most cost-effective and widely adopted approaches for
8 disinfection and purification of water. It produces hypochlorite by passing direct current
9 through electrodes within an electrolytic cell, using salts as electrolytes, and generating
10 oxidized chlorine. It also has many other applications such as treatment of swimming pool
11 water (Gomà et al. 2010), cooling water towers (Jenner et al. 1998), prevention of biofouling
12 in desalination (Thangappan and Sampathkumaran 2008), and ship ballast water (Lloyd's
13 Register 2012, Tsolaki et al. 2010).
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23

24
25 One of the fast-growing areas of its application is for treatment of ship ballast water. Ballast
26 water management systems (BWMS) based on electro-chlorination now account for more
27 than a third of all BWMS installed on ships (Lloyd's Register 2012). Electro-chlorination of
28 ballast water is not only highly effective, but it is also safer. It eliminates the need for storing
29 concentrated chlorine on ships and handling of chlorine gas, which is highly toxic and
30 corrosive.
31
32
33
34
35
36
37
38
39

40
41 Approximately 3.5 gigatons of ballast water are being used globally each year for stability
42 and maneuverability of ships during voyages (Endresen et al. 2004). Ballast water carries a
43 variety of organisms, some of which may be non-native and nuisances in receiving bodies of
44 water, causing extensive ecological and economic damage. Over two-thirds of recent non-
45 native species introductions in marine and coastal areas are likely due to transfer by ships,
46 and ballast water transport and discharge are the most common mode of that transfer.
47
48
49
50
51
52
53
54
55

56
57 Ballast water treatment via physical exchange of ballast water with oceanic water has been
58 practiced for some time (IMO 2004), and BWMS can also be installed on board to treat water
59
60
61

1
2
3
4
5 during ballasting to prevent the transfer of harmful aquatic organisms and pathogens. BWMS
6
7 will be required to be installed for most ocean-going vessels in accordance with the
8
9 International Convention for the Control and Management of Ships Ballast Water &
10
11 Sediments adopted in 2004, when it enters into force (IMO 2004).
12
13
14

15
16 Despite its merits, electro-chlorination of ballast water has two major issues that need to be
17
18 addressed. (1) Power consumption to generate high total residual oxidants (TRO)
19
20 concentration increases disproportionately at lower salinities (Lacasa et al. 2013). (2) Many
21
22 BWMS employ high TRO concentrations, > 10 ppm, during ballasting to kill or suppress the
23
24 growth of organisms inside ballast tanks (MEPC 2014) and references therein). However,
25
26 high levels of TRO, although effective, may produce higher concentrations of disinfection
27
28 byproducts (DBPs) that could be harmful for the environment receiving discharged waters
29
30 (Tsolaki et al. 2010, Werschkun et al. 2014). It would be better, therefore, to find an
31
32 inexpensive means to achieve high efficacy at killing organisms in ballast water with
33
34 relatively low TRO, while producing readily degraded disinfection byproducts.
35
36
37

38
39 Enhancing the efficiency of the electro-chlorination process could lead to better and more
40
41 environment-friendly treatment of ballast water.
42
43
44

45
46 Efficiency of electro-chlorination may vary according to conditions in ballast water, such as
47
48 salinity, pH and temperature. Especially, the relative concentrations of reactive halogenated
49
50 compounds at aqueous equilibrium depend on pH. The standard reduction potential for the
51
52 formation of hypobromous acid from bromide is 1.33 V as compared to 1.49 V for the
53
54 equivalent chloride reaction (WHO 2000). This results in oxidation nearly all of the chlorine
55
56 present (to a limit of 65 ppm) from hypochlorous acid (HOCl) to hypobromous acid (HOBr).
57
58
59 At lower pH, TRO will cause formation of more HOCl and/or HOBr than the less powerfully
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5 oxidative hypochlorite (OCl⁻) and hypobromite (OBr⁻). A pH reduction down to 6 will
6
7 increase the proportion of HOCl or HOBr by 7%. HOCl is 80-200 times stronger than OCl⁻ in
8
9 terms of pathogen disinfection (White 1999). A way to decrease pH in water is to dissolve
10
11 CO₂ by injecting it as gas or aqueous solution. Increased CO₂, and thus lowered pH will
12
13 increase the proportion of HOCl and HOBr, which could increase toxicity to organisms (Kim
14
15 et al. 2013).
16
17
18
19
20

21 In this study, we examined the combined effects of increased levels of CO₂ and TRO on the
22
23 survival of plankton and heterotrophic bacteria in simulated ballast water. The study was
24
25 designed to test whether injection of CO₂ increases the death of plankton in ballast water and
26
27 thus could be used for BWMS employing electro-chlorination.
28
29
30
31

32 **2. Materials and Methods**

33 2.1. Electro-chlorination and CO₂ injection system

34
35 The electro-chlorination system was set up on a pier at South Sea Research Institute of Korea
36
37 in Jangmok Bay. Prior to initiating the electrolysis assays, the parameters were selected as
38
39 follows: tank volume 1 m³, operational voltage for generating TRO concentrations up to 6
40
41 ppm with CO₂ injection rate at 100 ml min⁻¹ to reduce pH 6 for both seawater (salinity ≥32)
42
43 and brackish water (salinity = 15).
44
45
46
47
48
49

50 2.2 Preparation of test water

51
52 Test waters (1 m³) for saline (salinity >32) and brackish (salinity at 15) water condition were
53
54 prepared in accordance with the IMO G8 guidelines (IMO, 2008a, IMO, 2008b and IMO,
55
56 2008c). Seawater for the tests was drawn by pumping from the surface of Jangmok Bay into a
57
58 1 m³ polyethylene non-toxic water tank on the pier. For brackish water tests (salinity of 15),
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5 the bay water was diluted with tap water that had been aerated overnight to remove its
6
7 residual TRO. Water temperature, if lower than 15 °C, was raised to 15°C with a submersible,
8
9 thermostatic regulator (LifeTech Inc., China).
10

11 12 13 14 2.3. Augmentation of chemical compounds and test organisms

15
16 To meet the required test condition as stipulated in the IMO G8 guidelines (IMO,
17
18 2008a, IMO, 2008b and IMO, 2008c) for dissolved organic carbon (DOC), particulate
19
20 organic carbon (POC) and total suspended solids (TSS), glucose (3.3 and 13.3 g/m³ for
21
22 seawater and brackish water, respectively) and starch (5.3 and 66.7 g/m³, respectively) were
23
24 added. The guidelines also set the desired level of abundance for plankton: 10⁵ individuals m⁻³
25
26 for organisms >50 µm and 10³ individuals m⁻³ for plankton of 10-50 µm in minimum
27
28 dimension.
29
30
31

32
33
34 Both pre-cultured *Artemia franciscana*, a brine shrimp, representing zooplankton (>50 µm)
35
36 and *Tetraselmis suecica*, a marine green alga, representing phytoplankton (10-50 µm) were
37
38 added to the test water at the IMO G8 guideline concentrations (Table 1). *Artemia*
39
40
41 *franciscana* provided by Chlorland Inc. (Geoje, Korea) were hatched from dehydrated cysts.
42
43

44 A water bath kept the temperature at 28°C with continuous aeration through constant air flow
45
46 during development of the cysts (Madhu 2009). The green (Chlorophyta) microalga,
47
48 *Tetraselmis suecica* (Kylin) Butcher, was grown on f/2 Guillard medium. Natural seawater
49
50 was filtered through a membrane filter with a nominal pore size of 0.7µm and was autoclaved
51
52 at 121°C for 20 min and stored at 4°C until use for culture of the phytoplankton.
53
54

55 56 57 2.4. Treatment of organisms using CO₂ injection and electro-chlorination system

58
59 The CO₂ (purity >99.9% by volume, Korea Industrial Gases Ltd., Korea) was injected
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5 through PE-air tube (8mm in diameter) into the test seawater. The CO₂-water mixture was
6
7 then injected into the electrolytic system and the CO₂ injection rate was regulated by a
8
9 KOFLOC high-grade flow meter with a precision needle valve (MODEL RK1200, Kojima
10
11 Instruments Inc., Japan). Once the test water passed through the chamber, the treated water
12
13 was drained into another 1 m³ tank.
14
15
16
17
18

19 2.6. Water quality parameter measurements

20
21 A YSI 6000 Sonde (YSI Incorporated, Yellow Springs, OH 45387, USA) was placed in the
22
23 test water tank during each treatment cycle. Temperature, salinity, dissolved oxygen, pH, and
24
25 turbidity in the test water were measured prior to each test. Concentrations of total residual
26
27 oxidants (TRO) in treated water was measured by the colorimetric DPD-method (Hach
28
29 Method 8167) that is recommended for measurement of TRO in seawater (Buchan et al.
30
31 2005). The method is based on the oxidation of N,N-diethyl-p-phenylendiamin (DPD) which
32
33 turns to a pink Wurster-cation in the presence of strong oxidants. The intensity of the colour
34
35 is proportional to the oxidant concentration. The colour intensity was measured with a Hach
36
37 DR/2000 spectrophotometer (Hach Company, Loveland, CO, USA).
38
39
40
41
42
43

44 2.7. Sampling of plankton and analysis

45
46 A 10 L sample was taken for zooplankton and 1 L for phytoplankton, and the samples were
47
48 stored in an incubator set at 15°C in the dark for 5 days. At the end of incubation, the samples
49
50 were taken out and pH and TRO were measured. Whole water was filtered through 32 µm
51
52 Nylon mesh net immersed in the water of the same salinity to concentrate *A. franciscana* and
53
54 5 µm Nylon mesh filter for *T. suecca*.
55
56
57
58
59

60 The zooplankton concentrated on the net were gently dispensed into Bogorov-Rass counting
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5 chambers. Survivorship of the zooplankton was determined based on appendage movement
6
7 under a Zeiss Stemi SV11 stereomicroscope (E729 2007, E1440 2012).
8
9

10
11 Live/dead staining of *T. suecca* was performed with fluorescein diacetate (FDA) purchased
12 from Sigma Chemical Co. (Louis, MO, USA). FDA is taken up by live cells that convert the
13 non-fluorescent FDA into the green fluorescent metabolite fluorescein. The FDA stock
14 solution was prepared by mixing with reagent grade dimethylsulfoxide (DMSO) at a
15 concentration of 5 mg ml⁻¹ (Agustí and Sánchez 2002). Each sample is stained by adding 100
16 µl of the working solution to 3 ml sample (end concentration: 1.7 µg ml⁻¹ FDA). Stained
17 samples are kept cool and dark for a minimum of 10 minutes prior to enumeration.
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29

30 For heterotrophic bacteria assay, 0.1 ml of the sample water was spread using an 'L' shaped
31 spreader on a Petri plate containing Zobell Marine Agar. The plates after inoculation were
32 incubated in an inverted position at 28±2 °C for 48 hrs. The colonies were counted, and the
33 population density was expressed as colony forming units (CFU) per 0.1 ml of sample.
34
35
36
37
38
39
40

41 2.8. Chemical analysis of disinfection byproducts (DBPs)

42 Collection and handling of water samples for evaluating the DBPs followed standard
43 procedures listed in Table 2. Trihalomethanes (THMs) were analysed by the purge and trap
44 method according to US-EPA 524.2 (EPA 2007) with GC-MS detection. Haloacetic acids
45 (HAAs) were determined by GC-MS after liquid-liquid extraction and derivatisation
46 according to US-EPA 552.2 (rev.2) (EPA 1995a). Acetonitriles were analysed by liquid-liquid
47 extraction and gas chromatography with electron-capture detection according to US EPA
48 551.1 method (EPA 1995b).
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5 **3. Results**
6

7 3.1. pH and TRO decay
8

9
10 The pH gradually decreased even in control waters in both seawater and brackish water (Fig.
11 1a, b). Lower pH than control waters was observed in the electro-chlorinated water. Both
12 seawater and brackish water treated with both CO₂ and electro-chlorination showed the
13
14 lowest pH, but their pH gradually recovered during the holding time to around 7 at day 5
15
16 when the experiment ended. The recovery of pH over time was also observed for brackish
17
18 water samples (n=4, Fig. 1b).
19
20
21
22
23

24
25 TRO rapidly declined on the first day of treatment for waters treated by either CO₂ + electro-
26
27 chlorination or by electro-chlorination only. The drop was more pronounced for waters
28
29 electro-chlorinated only for both seawater and brackish water (Fig. 1c, d). After the initial
30
31 drop in TRO concentration, it slowly decreased or maintained almost the same level over the
32
33 5 day holding period.
34
35
36
37

38
39 The pH at day 5 differed little among treatments with slightly lower pH at 6 ppm TRO + CO₂
40
41 (pH=7.4) than in the control (pH=7.8), with the rest of the treatments showing similar pH
42
43 values (Fig. 2a). The TRO that remained at day 5 in the treatment with 6 ppm TRO + CO₂,
44
45 was 2.0 ppm TRO (Fig. 2b), about four times that in the treatment without CO₂ addition (0.5
46
47 ppm, Fig. 2b). There was little difference from TRO treatment only in TRO remaining in the
48
49 4 ppm TRO treatment following the addition of CO₂.
50
51
52
53

54
55 3.2. Disinfection byproducts (DBPs)
56

57 Among DBPs, both the total concentration of trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids
58
59 (HAAs) were found about 2-3 times higher in 6ppm+ CO₂ treated brackish water than in
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5 6ppm treated brackish water (Table 1). Specifically, most notably, tribromoacetic acid was
6
7 the byproduct compound with the highest concentration at 24 ppm, about three times greater
8
9 than in the water not treated with CO₂. Other HAAs that increased with CO₂ injection were
10
11 dichloroacetic acid, trichloroacetic acid and dibromoacetic acid. Among THMs, only
12
13 tribromomethane was found to have increased following CO₂ injection. On the other hand,
14
15 total concentration of haloacetonitriles (HANs) was considerably lower in 6ppm+CO₂ treated
16
17 water. Both di- and tribromoacetonitrile were down by half. Other DBPs were found to be
18
19 below the detection limit or remained similar between with and without CO₂ injection.
20
21
22
23
24

25 3.3. Biological treatment effects

26
27 Heterotrophic bacterial colony formation (CFUs/0.1 ml) on Marine Agar for seawater and
28
29 brackish waters showed greater reduction with CO₂ addition (Table 2). At 4 ppm TRO level,
30
31 CO₂ addition into seawater before electro-chlorination appeared to reduce the CFUs
32
33 compared to electro-chlorination only, but no positive effect was evident in brackish water
34
35 trials. [24] At the 6 ppm level of TRO, bacterial CFUs were more consistent [25] in CO₂
36
37 treated samples than those treated only with 6 ppm for both seawater and brackish water trials.
38
39
40
41
42

43
44 For *Tetraselmis suecica*, the synergistic effects of CO₂ addition could not be confirmed, as all
45
46 phytoplankton were effectively killed at 4ppm and above of TRO. The abundances of
47
48 *Artemia franciscana* alive at the end of experiments (day 5) for seawater (Fig. 3a, n=5) and
49
50 brackish water tests (Fig. 3b, n=4) were consistently lower at 6 ppm+ CO₂ treatment than for
51
52 6 ppm without CO₂ for both seawater and brackish water. A similar pattern was observed for
53
54 4 ppm treatments with fewer organisms surviving in water with CO₂ addition than 4 ppm
55
56 treatment alone. The numbers alive at 4ppm+CO₂ treatment were comparable to those
57
58 surviving at 6 ppm TRO for both seawater and brackish water. Overall more individuals
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5 appeared to have survived in brackish water than in seawater.
6
7

8 9 **4. Discussion**

10 Our results demonstrate that integration of CO₂ injection with electro-chlorination results
11 increases the killing plankton and bacteria (Table 2, Fig. 3). Among heterotrophic bacteria,
12 pathogens such as *E. coli* are of immediate concern for possible transfer via ballast water
13 (IMO). With the observed level of heterotrophic bacteria at 6 ppm+CO₂ (Table 2), the level
14 of pathogenic bacteria would have been very low. Indeed, no *E. coli* were detected when *E.*
15 *coli* cultures were treated at 4 ppm and above in a previous experiment (data not shown).
16 Lowering pH by the addition of CO₂ in itself would have limited effects on organisms. Our
17 previous experiments have shown that CO₂ injection without electro-chlorination had no
18 deleterious effects on *A. franciscana* (data not shown), although pressurized [26] CO₂ may
19 increase plankton mortality (Dixon and Kell 1989). The proper pH for *Artemia franciscana* is
20 around 7.5-8, whereas pH less than 5 and greater than 10 will generally kill brine shrimp
21 (Madhu 2009). In addition, pH of 7.0 led to decreased hatching rates regardless of salinity
22 compared to the control (pH 8.0) in a study by (Salma et al. 2012). For phytoplankton on the
23 other hand, moderately elevated levels of CO₂ have been reported to stimulate phytoplankton
24 growth for a variety of species, as CO₂ can be a limiting resource in some systems (Low-
25 DÉCarie et al. 2011, Schippers et al. 2004). Compared to phytoplankton, many fewer
26 laboratory or field experiments have assessed the effects of changes in CO₂ concentration on
27 heterotrophic microbes (Joint et al. 2010, Teira et al. 2012), but generally studies have found
28 a decrease in production and growth rates at pH < 7 (Labare et al. 2010, Takeuchi K et al.
29 1997).
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59

60 Much of the enhanced mortality of *A. franciscana* may results from more chlorine being
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5 present in stronger oxidizers such as hypochlorous acid/hypobromous acid (HOCl/HOBr) due
6
7 to CO₂ addition, compared to the hypochlorite ion/hypobromite ions (OCl⁻/OBr⁻) dominant at
8
9 higher pH. It also seems that the compositional shift of DBPs (Table 2) makes the
10
11 combination of CO₂ and electro-chlorination more effective for killing organisms.
12
13

14 Trihalomethanes and haloacetic acids are the two most prevalent groups of known by-
15
16 products formed during disinfection of natural waters with chlorine-containing oxidizing
17
18 compounds (Hua and Reckhow 2007, IARC 2012, Singer 1994). Hypochlorous acid (a more
19
20 powerful oxidant) and hypobromous acid (a more effective halogenating agent) react
21
22 collectively with natural organic matter to form chlorine DBPs, including trihalomethanes
23
24 (THMs), haloacetic acids (HAAs), haloacetonitriles (HANs), haloketones, chloral hydrate
25
26 and chloropicrin. With CO₂ injection, more THMs and HAAs were produced than electro-
27
28 chlorination only (Table 2).
29
30
31
32
33

34 Lower pH, not only increases the TRO level, but may also contribute to increased stability of
35
36 TRO and thus DBPs. After the initial drops day 1, TRO appeared to decline faster at 6 ppm
37
38 only than in the 6 ppm+CO₂ treatment (Fig. 2c, d). TRO and DBPs appear to be more stable
39
40 at pH lower than neutral. For instance, the stability of haloacetonitriles decreases and their
41
42 hydrolysis rate to dihaloacetic acids increases with increasing pH and the number of halogen
43
44 atoms in the molecules (Glezer et al. 1999, WHO 2000). The HAN's were reported by Glezer
45
46 et al. to have been less than 50% were degraded after 4 d at pH 5.4, whereas at pH 8.7 some
47
48 of the compounds (e.g., trihaloacetonitriles) could not be detected after 24 h (Glezer et al.
49
50
51 1999). Interestingly, HANs were lower with CO₂ injection (Table 2), which therefore seems
52
53 not to be related to pH change, but may be related to a process that suppresses the production
54
55 of acetonitriles, requiring further investigation.
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5 Our results indicate that injection of CO₂ could significantly reduce electricity use to generate
6
7 TRO to achieve desired effects on organisms. Current density is an important parameter
8
9 affecting the production of total residual chlorine oxidizers in ballast water (Lacasa et al.
10
11 2013). Electrochemical oxidation is an energy-intensive process, and the complete
12
13 inactivation of larger organisms may require more energy than does killing smaller organisms.
14
15 For instance, complete inactivation of *A. franciscana* took up to 8.6 kW h/m³ of electricity in
16
17 seawater and 20.2 kW h/m³ in brackish water in batch mode (Lacasa et al. 2013). On the
18
19 other hand, *E. coli* was more susceptible to electrochemical inactivation, requiring only up to
20
21 0.042 kW h/m³ in seawater and 0.031 kW h/m³ in brackish water in batch mode. In our study,
22
23 4 ppm TRO was required for complete inactivation of *E. coli* and *T. sueica*, but *A.*
24
25 *franciscana* were not completely killed even at 6 ppm (Table2, Fig. 3). The TRO generation
26
27 is also dependent on the concentration of electrolytes, requiring more energy to produce the
28
29 same amount of TRO at lower salinity (Lacasa et al. 2013). This means much more energy is
30
31 required for achieving a desired level of treatment (e.g., IMO G8 guideline D-2 regulation)
32
33 for larger rganisms in less saline waters than the opposite combination. The ability to
34
35 maintain elevated levels of residual TRO by CO₂ injection could bring down the use of
36
37 electricity for generating the same amount of TRO (Fig. 1), significantly reducing the cost
38
39 involved in ballast water treatment.
40
41
42
43
44
45
46
47

48 Low current densities may also reduce the amount of harmful chlorine species produced
49
50 during disinfection (Tsolaki et al. 2010) which is currently a major concern of ballast water
51
52 management systems generating reactive substances as byproducts (IMO 2012, Werschkun
53
54 et al. 2014) . THMs, HAAs, and HANs are the three most abundant DBPs generated in the
55
56 electro-chlorination process. Models and experimental results indicate that THM formation in
57
58 chlorinated waters is proportional to chlorine dosage (Chowdhury et al. 2009, Sadiq and
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5 Rodriguez 2004). Although TRO was higher in CO₂ treated water before chlorination in the
6
7 present study, the amount of initially generated TRO and related DBPs seems to have been
8
9 much lower than reported in other electro-chlorination BWMS studies (Delacroix et al. 2013).
10
11 Therefore, injection of CO₂ could reduce TRO and DBPs to achieve comparable level of
12
13 killing organisms in the ballast.
14
15

16
17
18 Lowered pH caused by CO₂ may have beneficial effects on calcification. All water contains
19
20 dissolved calcium and magnesium. During electrolysis, calcium carbonate and magnesium
21
22 hydroxide will deposit on the cathode, a process commonly referred to as scaling. It is a
23
24 universal phenomenon with all electro-chlorinators without exception, and it can reduce the
25
26 efficiency of electro-chlorination and the lifetime of electrodes. Scale is generally removed
27
28 by flushing the electrolyser with diluted hydrochloric acid, another hazardous chemical for
29
30 handling and storage. Carbon dioxide is generally not considered as a pH reducer, but
31
32 lowered pH due to CO₂ injection could reduce the calcification by preventing or reducing the
33
34 formation of deposits. Aqueous CO₂ will react with carbonate ion (CO₃²⁻) to produce
35
36 bicarbonate ion (HCO₃⁻), a process known as carbonate dissolution. This can potentially
37
38 reduce the frequency of the use and consumption of hydrochloric acid and risks associated
39
40 with handling it. It could reduce the risk of accidental mixing of HCl and NaOCl and thus,
41
42 chlorine gas formation (Gomà et al. 2010).
43
44
45
46
47
48
49

50
51 The CO₂ used with electro-chlorination in the present study was from compressed CO₂
52
53 commercially purchased. If the method is applied to BWMS installed on board, CO₂ could
54
55 potentially be supplied from on board the ship, through stripping during the fuel combustion
56
57 process. A recent study shows that the concept is technically feasible and capable of reducing
58
59 ship CO₂ emissions by up to 65%. For a VLCC tanker, this could correspond to capturing
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5 more than 70,000 tonnes of CO₂ per year, transforming them from emissions to a tradable
6
7 product (DNV 2013).
8
9

10 11 **5. Conclusion**

12
13
14 In summary, we demonstrate that CO₂ injected into the electro-chlorination process has
15
16 enhances the toxic effects of the treatment on ballast water biota, improving its efficacy. With
17
18 improved efficiency in TRO generation and lowered pH, incorporation of CO₂ injection into
19
20 BWMS can significantly reduce the power consumption for generating TRO, and potentially
21
22 lower the amount of disinfection byproducts in released into coastal waters.
23
24
25
26
27
28
29

30 **Acknowledgements**

31
32 This study was funded by Korea Institute of Ocean Science and Technology to K.H. Choi
33
34 (grant number PE99244).
35
36
37
38
39
40

41 **References**

- 42
43
44 Agustí, S. and Sánchez, M.C. (2002) Cell viability in natural phytoplankton communities
45 quantified by a membrane permeability probe. *Limnology and Oceanography* 47(3), 818-828.
46
47
48 Buchan, K.A.H., Martin-Robichaud, D.J. and Benfey, T.J. (2005) Measurement of dissolved
49 ozone in sea water: A comparison of methods. *Aquacultural Engineering* 33(3), 225-231.
50
51
52 Chowdhury, S., Champagne, P. and McLellan, P.J. (2009) Models for predicting disinfection
53 byproduct (DBP) formation in drinking waters: A chronological review. *Science of The Total*
54 *Environment* 407(14), 4189-4206.
55
56 Delacroix, S., Vogelsang, C., Tobiesen, A. and Liltved, H. (2013) Disinfection by-products
57 and ecotoxicity of ballast water after oxidative treatment – Results and experiences from
58 seven years of full-scale testing of ballast water management systems. *Marine Pollution*
59 *Bulletin* 73(1), 24-36.
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5 Dixon, N.M. and Kell, D.B. (1989) The inhibition by CO₂ of the growth and metabolism of
6 micro-organisms. *Journal of Applied Bacteriology* 67(2), 109-136.
7

8 DNV (2013) PSE Report on Ship Carbon Capture and Storage.
9

10 E729, A. (2007) Standard Guide for Conducting Acute Toxicity Tests on Test Materials with
11 Fishes, Macroinvertebrates, and Amphibians.
12

13 E1440, A. (2012) Standard Guide for Acute Toxicity Test with the Rotifer *Brachionus*.
14

15 EPA, U. (1995a) Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by
16 Liquid-Liquid Extraction, Derivatization and Gas Chromatography with Electron Capture
17 Detection, EPA Method 552.2
18

19
20 EPA, U. (1995b) EPA Method 551.1. Determination of Chlorination Disinfection Byproducts,
21 Chlorinated Solvents, and Halogenated Pesticides/Herbicides in Drinking Water by Liquid-
22 Liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron-Capture Detection - Revision 1.0. .
23

24 EPA, U. (2007) U.S. EPA Method 524.2 Determination of volatile organics in drinking water.
25

26 Glezer, V., Harris, B., Tal, N., Iosefzon, B. and Lev, O. (1999) Hydrolysis of haloacetonitriles:
27 LINEAR FREE ENERGY RELATIONSHIP, kinetics and products. *Water Research* 33(8),
28 1938-1948.
29

30
31 Gomà, A., Guisasola, A., Tayà, C., Baeza, J.A., Baeza, M., Bartrolí, A., Lafuente, J. and
32 Bartrolí, J. (2010) Benefits of carbon dioxide as pH reducer in chlorinated indoor swimming
33 pools. *Chemosphere* 80(4), 428-432.
34

35 Hua, G. and Reckhow, D.A. (2007) Comparison of disinfection byproduct formation from
36 chlorine and alternative disinfectants. *Water Research* 41(8), 1667-1678.
37

38 IARC (2012) THE MONOGRAPHS.
39

40
41 IMO (2004) International Convention for the Control and Management of Ships' Ballast
42 Water and Sediments. Organization, I.M. (ed).
43

44 IMO (2012) BWM.2/Circ.13/Rev.1. Methodology for information gathering and conduct of
45 work of the GESAMP*-BWWG.
46

47 Jenner, H.A., Whitehouse, J.W., Taylor, C.J. and Khalanski, M. (1998) Cooling water
48 management in European power stations Biology and control of fouling. *Hydroécologie*
49 *Appliquée* 10, 1-225.
50

51
52 Joint, I., Doney, S.C. and Karl, D.M. (2010) Will ocean acidification affect marine
53 microbes&quest. *The ISME journal* 5(1), 1-7.
54

55 Kim, K., Kim, K.Y., Kim, J.-H., Kang, E.J., Jeong, H.J. and Lee, K. (2013) Synergistic
56 effects of elevated carbon dioxide and sodium hypochlorite on survival and impairment of
57 three phytoplankton species. *Algae* 28, 173-183.
58

59
60 Labare, M.P., Bays, J.T., Butkus, M.A., Snyder-Leiby, T., Smith, A., Goldstein, A., Schwartz,
61 J.D., Wilson, K.C., Ginter, M.R. and Bare, E.A. (2010) The effects of elevated carbon dioxide
62
63
64
65

- 1
2
3
4
5 levels on a *Vibrio* sp. isolated from the deep-sea. *Environmental Science and Pollution*
6 *Research* 17(4), 1009-1015.
7
- 8 Lacasa, E., Tsolaki, E., Sbokou, Z., Rodrigo, M.A., Mantzavinos, D. and Diamadopoulos, E.
9 (2013) Electrochemical disinfection of simulated ballast water on conductive diamond
10 electrodes. *Chemical Engineering Journal* 223(0), 516-523.
11
- 12 Lloyd's Register (2012) Ballast water treatment technologies and current system availability.
13
- 14 Low-DÉCarie, E., Fussmann, G.F. and Bell, G. (2011) The effect of elevated CO₂ on growth
15 and competition in experimental phytoplankton communities. *Global Change Biology* 17(8),
16 2525-2535.
17
- 18 Madhu, K. (2009) *Artemia*: growth and reproduction, cysts decapsulation, hatching
19 techniques and biomass production-Winter School on Recent Advances in Breeding and
20 Larviculture of Marine Finfish and Shellfish.
21
- 22 MEPC (2014) MEPC 66/INF.2 Harmful aquatic organisms in ballast water, List of ballast
23 water management Guidelines, guidance documents and approved ballast water management
24 systems. IMO (ed).
25
- 26 Sadiq, R. and Rodriguez, M.J. (2004) Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and
27 predictive models for their occurrence: a review. *Science of The Total Environment* 321(1-3),
28 21-46.
29
- 30 Salma, U., Uddowla, M.H., Lee, G., Yeo, Y. and Kim, H.-W. (2012) Effects of pH Change by
31 CO₂ Induction and Salinity on the Hatching Rate of *Artemia franciscana*. *Fisheries and*
32 *aquatic sciences* 15(2), 177-181.
33
- 34 Schippers, P., Lürling, M. and Scheffer, M. (2004) Increase of atmospheric CO₂ promotes
35 phytoplankton productivity. *Ecology Letters* 7(6), 446-451.
36
- 37 Singer, P. (1994) Control of Disinfection By-Products in Drinking Water. *Journal of*
38 *Environmental Engineering* 120(4), 727-744.
39
- 40 Takeuchi K, Fujioka Y, Kawasaki Y and Y, S. (1997) Impacts of high concentration of CO₂ on
41 marine organisms; a modification of CO₂ sequestration. *Energy Convers Mgmt* 38, S337-
42 S341.
43
- 44 Teira, E., Fernández, A., Álvarez-Salgado, X.A., García-Martín, E.E., Serret, P. and Sobrino,
45 C. (2012) Response of two marine bacterial isolates to high CO₂ concentration. *Marine*
46 *Ecology Progress Series* 453, 27-36.
47
- 48 Thangappan, R. and Sampathkumaran, S. (2008) Electrochlorination system: a unique
49 method of prevention of biofouling in seawater desalination. *International Journal of Nuclear*
50 *Desalination* 3(2), 135-142.
51
- 52 Tsolaki, E., Pitta, P. and Diamadopoulos, E. (2010) Electrochemical disinfection of simulated
53 ballast water using *Artemia salina* as indicator. *Chemical Engineering Journal* 156(2), 305-
54 312.
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5 Werschun, B., Banerji, S., Basurko, O.C., David, M., Fuhr, F., Gollasch, S., Grummt, T.,
6 Haarich, M., Jha, A.N., Kacan, S., Kehrer, A., Linders, J., Mesbahi, E., Pughiuc, D.,
7 Richardson, S.D., Schwarz-Schulz, B., Shah, A., Theobald, N., von Gunten, U., Wieck, S.
8 and Höfer, T. (2014) Emerging risks from ballast water treatment: The run-up to the
9 International Ballast Water Management Convention. Chemosphere 112(0), 256-266.

10
11 White, G.C. (1999) The handbook of chlorination and alternative disinfectants, J. Wiley, New
12 York

13
14 WHO (2000) Disinfectants and disinfectant by-products, p. 499.

15
16
17
18 Table 1. Disinfection byproducts (ppm) produced during electrolysis set at 6 ppm for total
19 residual oxidants concentration with and without CO₂ injection into water prior to electro-
20 chlorination
21
22
23
24
25
26

27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Compounds	6 ppm	6 ppm + CO ₂
Trihalomethanes (THMs)		
Trichloromethane	N.D.	N.D.
Dichlorobromomethane	N.D.	N.D.
Dibromochloromethane	0.73	0.83
Tribromomethane	4.38	8.29
1,2,3-Trichloropropane	N.D.	N.D.
Total THMs	5.11	9.12
Haloacetonitriles (HANs)		
Monochloroacetonitrile	0.14	0.14
Monobromoacetonitrile	0.43	0.36
Trichloroacetonitrile	N.D.	N.D.
Dichloroacetonitrile	0.83	0.76
Bromochloroacetonitrile	0.7	0.57

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Dibromoacetonitrile	3.78	1.54
Tribromoacetonitrile	1.94	1.19
Bromodichloroacetonitrile	N.D.	N.D.
Dibromochloroacetonitrile	N.D.	N.D.
Total HANs	7.81	4.57
Miscellaneous DBPs		
Chloropicrin	0.35	0.35
Haloacetic acids (HAAs)		
Monochloroacetic acid	N.D.	N.D.
Monobromoacetic acid	N.D.	N.D.
Dichloroacetic acid	3.74	5.23
Dalapon	N.D.	N.D.
Trichloroacetic acid	0.73	2.43
Bromochloroacetic acid	N.D.	N.D.
Dibromoacetic acid	1.34	4.6
Bromodichloroacetic acid	N.D.	N.D.
Chlorodibromoacetic acid	N.D.	N.D.
Tribromoacetic acid	7.81	24
Total HAAs	13.62	36.2

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Table 2. Heterotrophic bacterial colonies (CFUs/0.1 ml) on Marine Agar for seawater and brackish waters treated differently. Note that bacterial CFUs at 6 ppm of total residual oxidants (TRO) and CO₂ were more consistent than those treated with 6 ppm of TRO only. sd: standard deviation (n=3), TNTC: too numerous to count

	Treatment	Trial 1		Trial 2		Trial 3		Trial 4 [22]	
		CFU/0.1ml	sd	CFU/0.1ml	sd	CFU/0.1ml	sd	CFU/0.1ml	sd
seawater	Control	TNTC	—	TNTC	—	TNTC	—	TNTC	—
	4ppm TRO	TNTC	—	TNTC	—	TNTC	—	98	49
	4ppm TRO+CO ₂	82	36	TNTC	—	12	2	62	3
	6ppm TRO	55	12	TNTC	—	68	25	28	9
	6ppm TRO +CO ₂	56	13	45	22	37	16	19	8
brackish water									
	Treatment	Trial 1		Trial 2		Trial 3			
		CFU/0.1ml	sd	CFU/0.1ml	sd	CFU/0.1ml	sd		
	Control	TNTC	—	TNTC	—	TNTC	—		
	4ppm TRO	TNTC	—	TNTC	—	TNTC	—		
4ppm TRO +CO ₂	TNTC	—	TNTC	—	TNTC	—			

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

	6ppm TRO	20	11	205	99	TNTC	—	
	6ppm TRO+CO ₂	24	8	369	157	30	23	

Figure Legends

Figure 1. Daily change of pH and total residual oxidants (TRO) concentration in seawater (left panel) and brackish water (right panel). Note that TRO concentration drops less in the water treated with electrolysis and CO₂ than at the water treated with electrolysis only.

Figure 2. pH and total residual oxidants (TRO, ppm) concentration measured at day 5 for brackish water tests (n=4). Note that pH is little different among treatments, but significantly more TRO remains from the 6ppm TRO+CO₂ treatment.

Figure 3. The abundance of zooplankton, *Artemia franciscana*, alive at the end of experiments (day 5) for seawater (a, n=5) and brackish water tests (b, n=4). Note that the numbers alive at 4ppm TRO +CO₂ are similar to those in the 6 ppm TRO treatment, and that many fewer survived at 6ppm TRO with CO₂.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

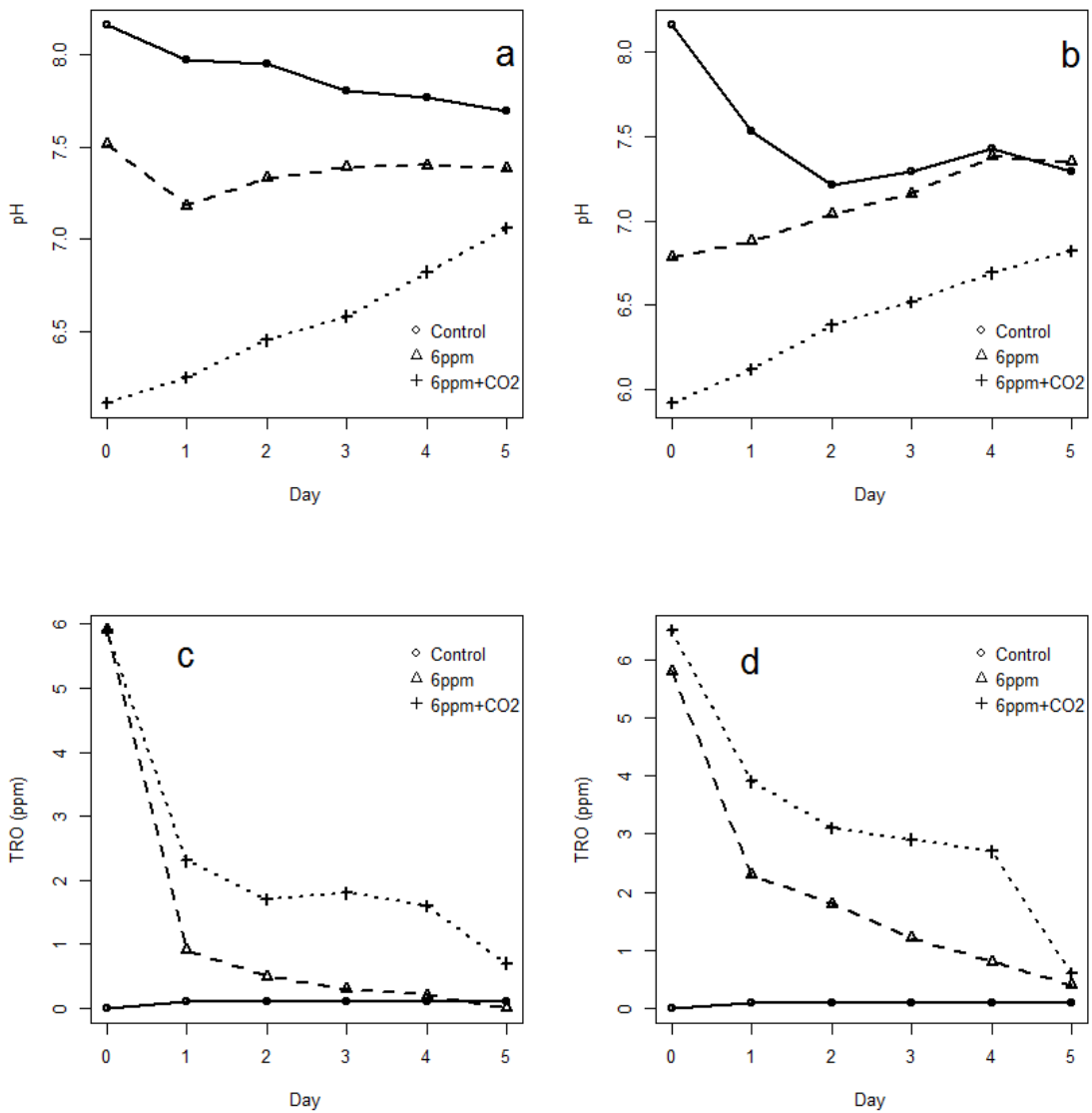


Figure 1. Daily change of pH and TRO concentration in seawater (left panel) and brackish water (right panel). Note that TRO concentration drops less in the water treated with electrolysis and CO₂ than in the water treated with electrolysis only.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

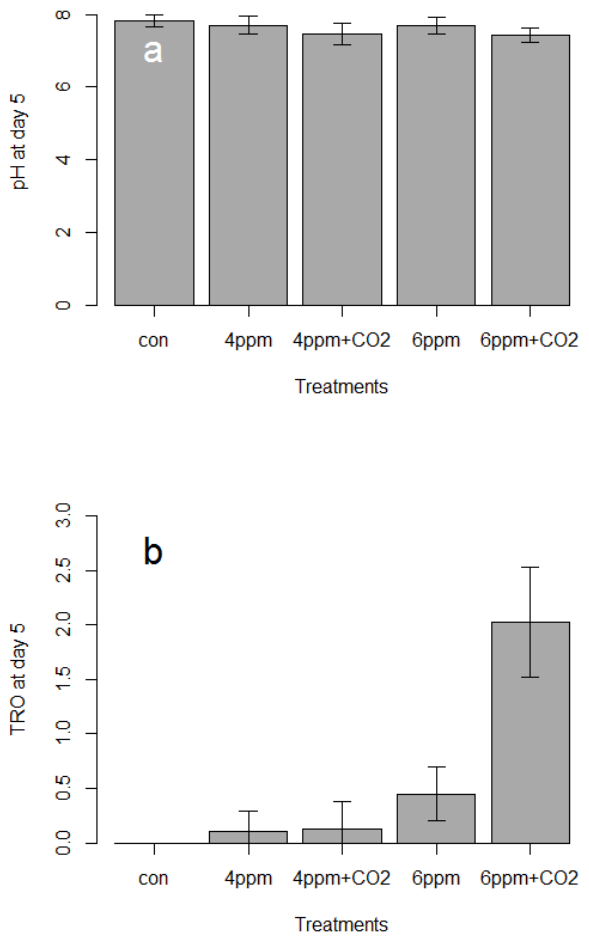


Figure 2. pH and total residual oxidants (TRO, ppm) concentration measured at day 5 for brackish water tests (n=4). Note that pH is little different among treatments, but significantly greater TRO remained from treatment to 6ppm with CO₂.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

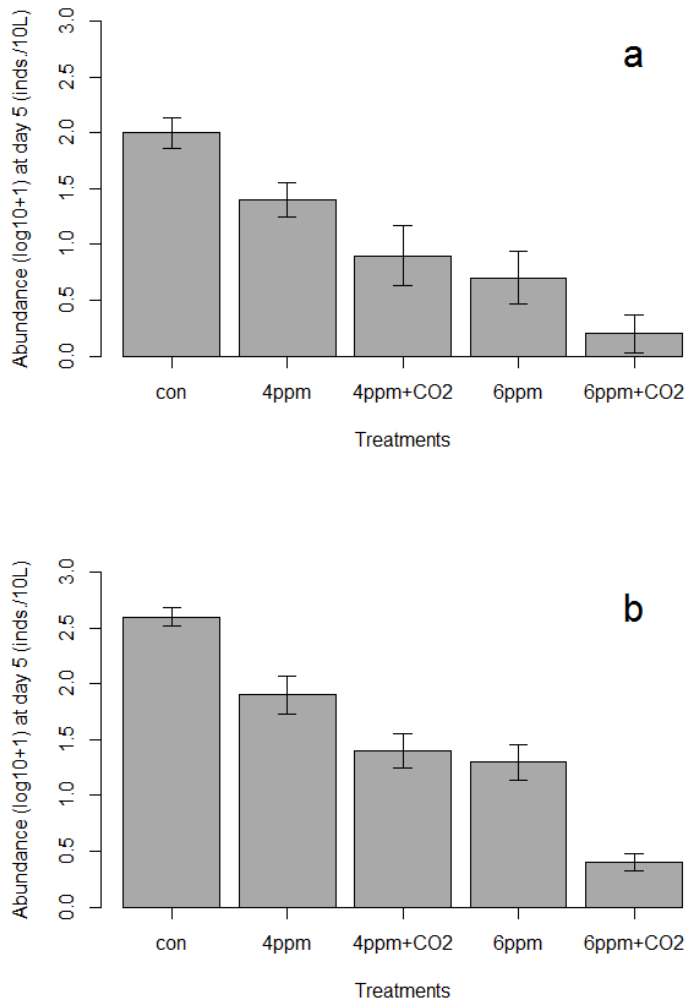


Figure 3. The abundance of zooplankton, *Artemia franciscana*, alive at the end of experiments (day 5) for seawater (a, n=5) and brackish water tests (b, n=4). Note that the numbers alive at 4ppm+CO₂ are similar to those survived at 6 ppm, with many fewer having survived at 6ppm and CO₂.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Your MS Word document "CO2_ChoiKH_Marine_Pollution_Bulletin_revised_Feb22_unformatted.docx" cannot be opened and processed. Please see the common list of problems, and suggested resolutions below.

Common Problems When Creating a PDF from Microsoft Word Documents

When you open your document in MS Word, an alert box may appear with a message. This message may relate to margins or document size. You will need to find the piece of your Word document that is causing the problem. Selectively remove various pieces of the file, saving the modified file with a temporary file name. Then try to open modified file. Repeat this process until the alert box no longer appears when you open the document.

Embedded Macros

Your submission should not contain macros. If they do, an alert box may appear when you open your document (this alert box prevents EM from automatically converting your Word document into the PDF that Editors and Reviewers will use). You must adjust your Word document to remove these macros.

Corrupted Tables

Your document may contain a table that cannot be rendered correctly. This will be indicated by a warning alert box. Correct the content of the table that causes the problem, so that the alert box no longer appears.

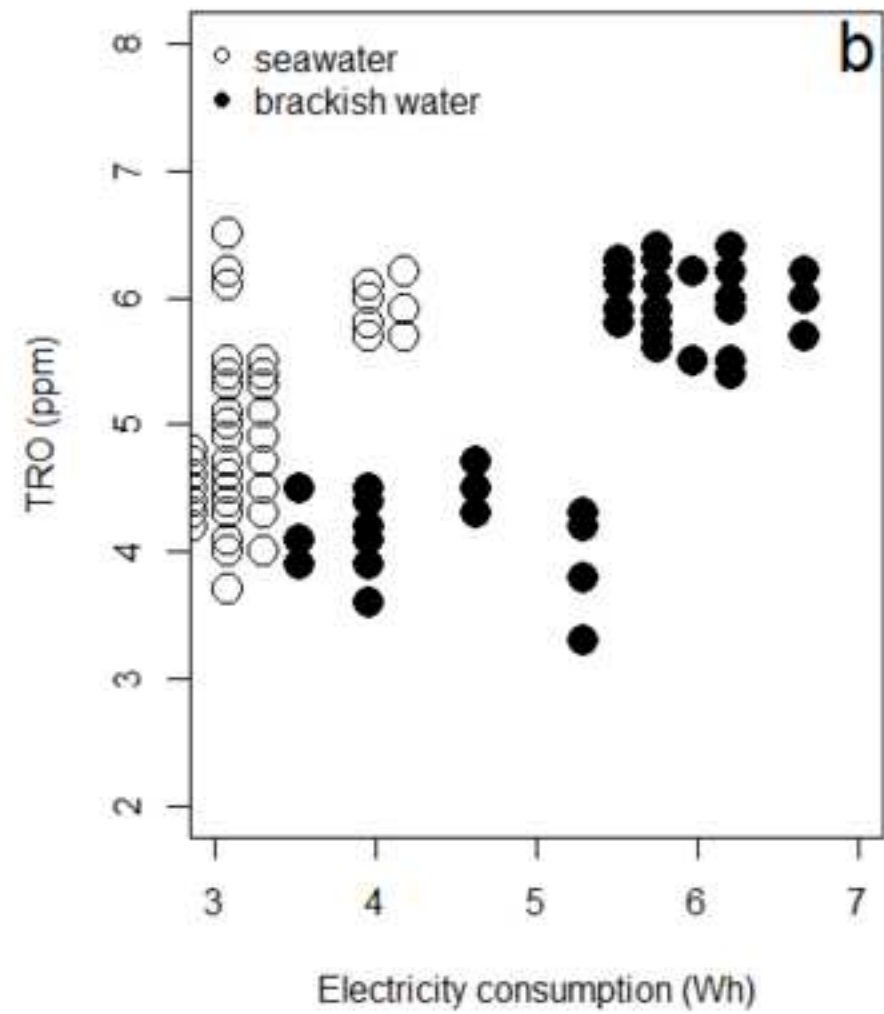
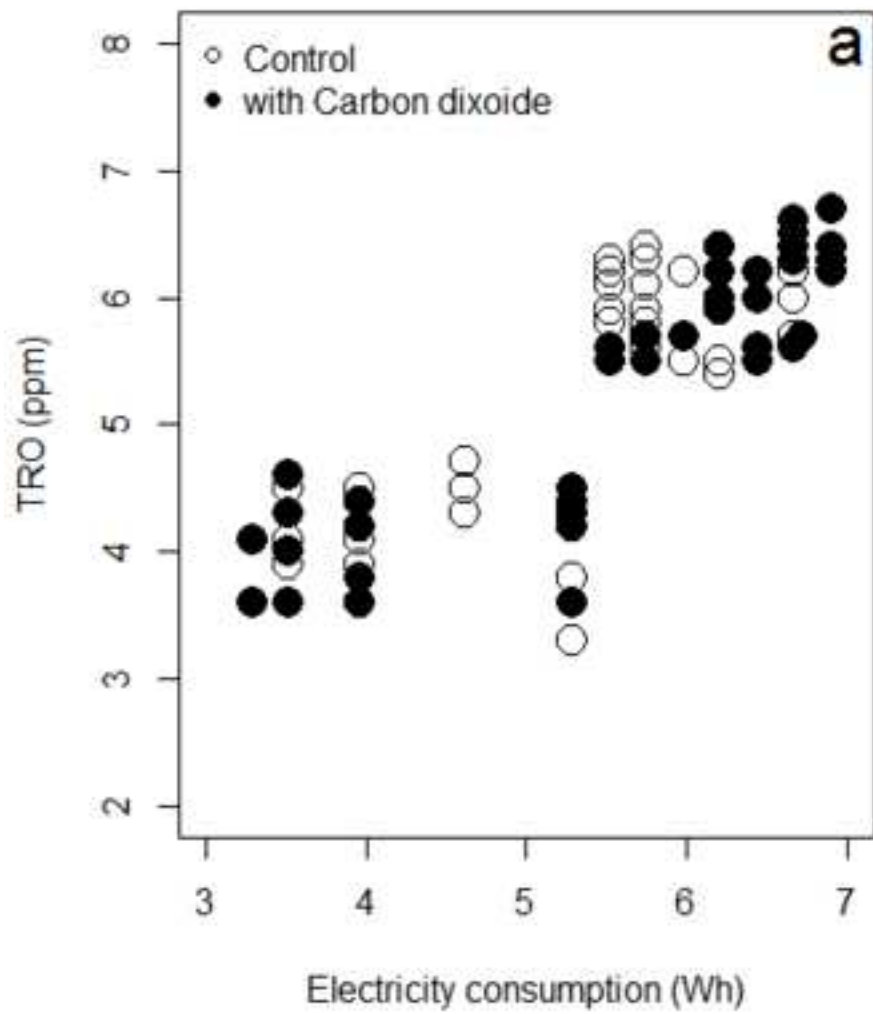
Word 2002/Word XP files

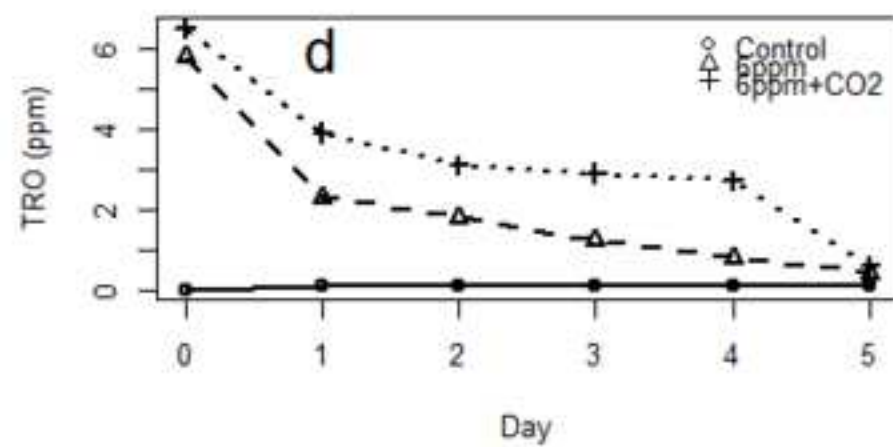
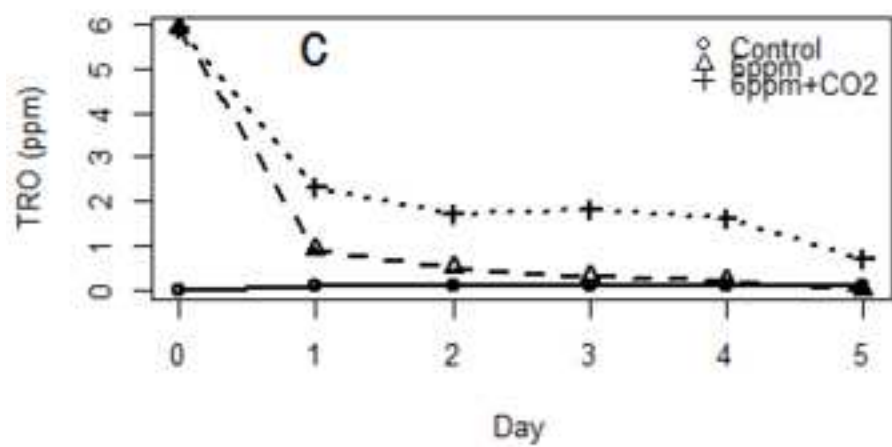
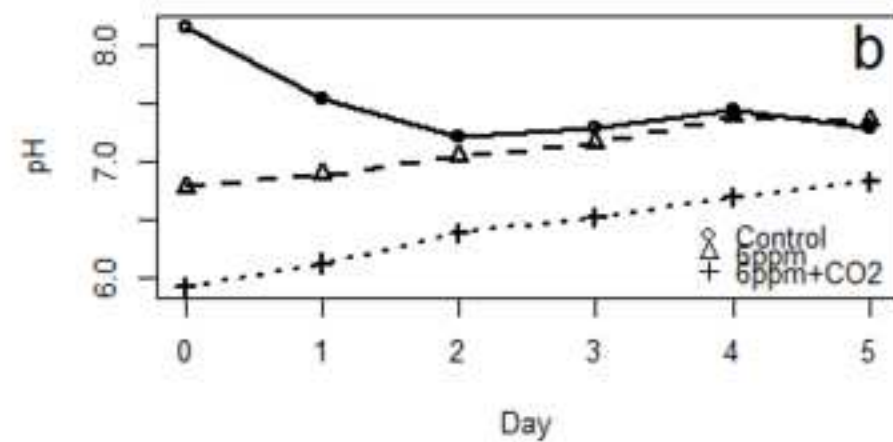
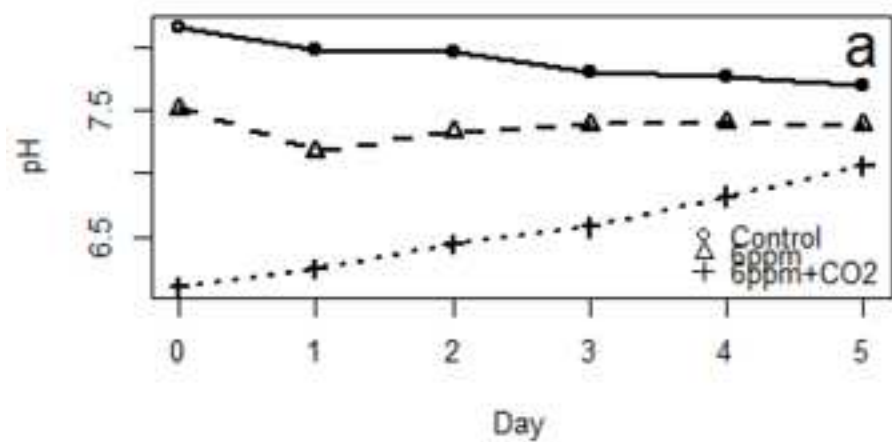
At the present time, EM supports Word files in Word 2000 and earlier formats. If you are using a more recent version of MS Word, try saving your Word document in a format compatible with Word 2000, and resubmit to EM.

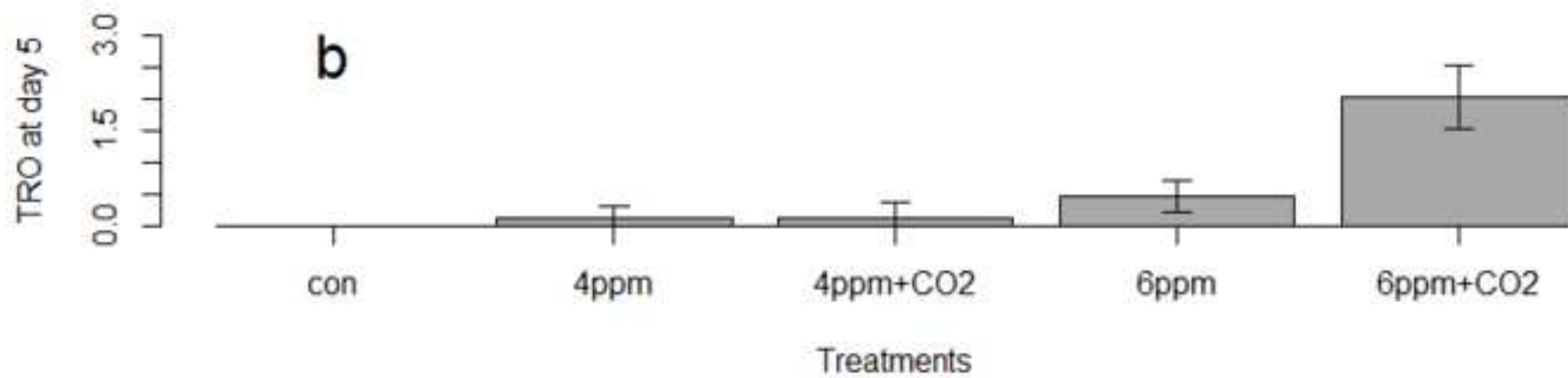
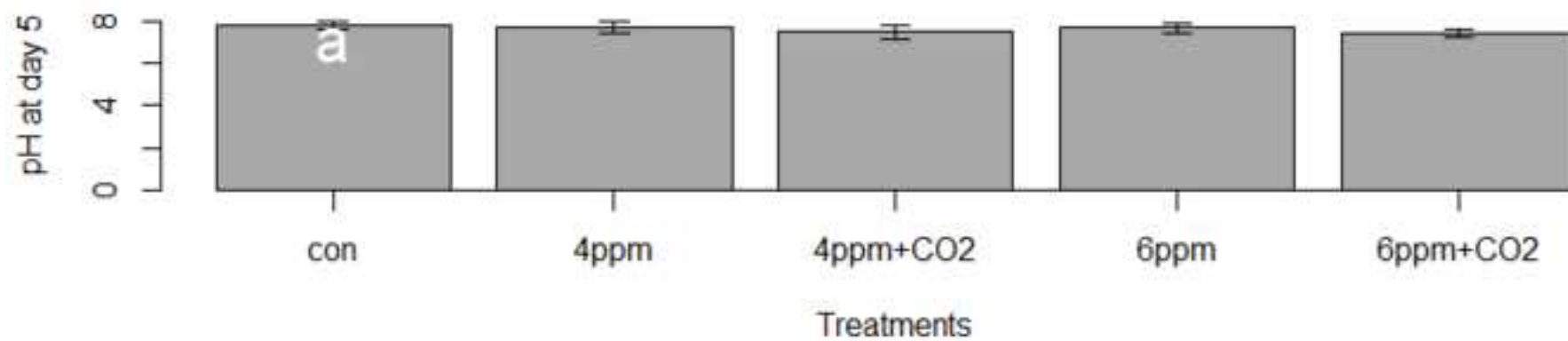
Other Problems

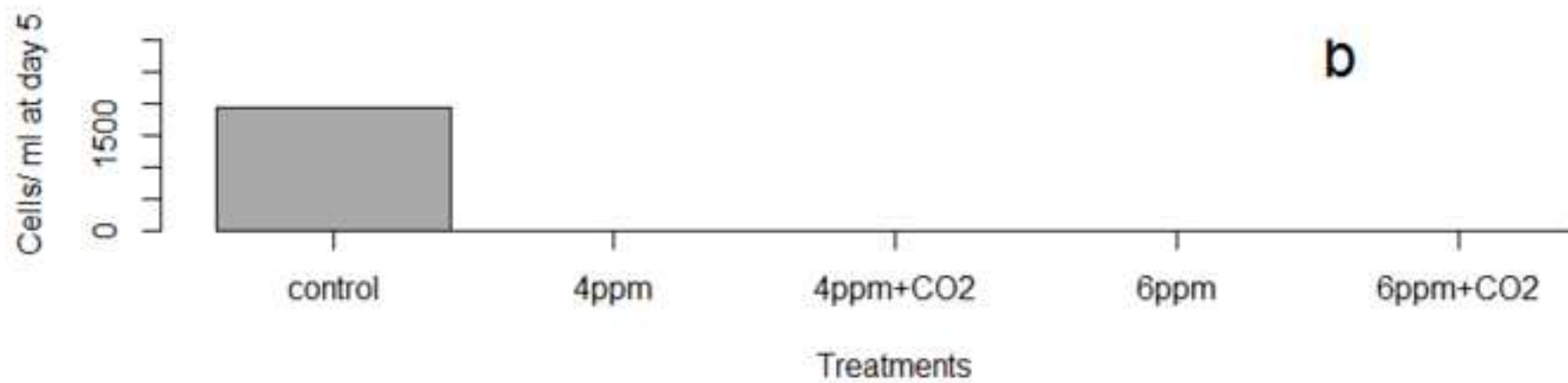
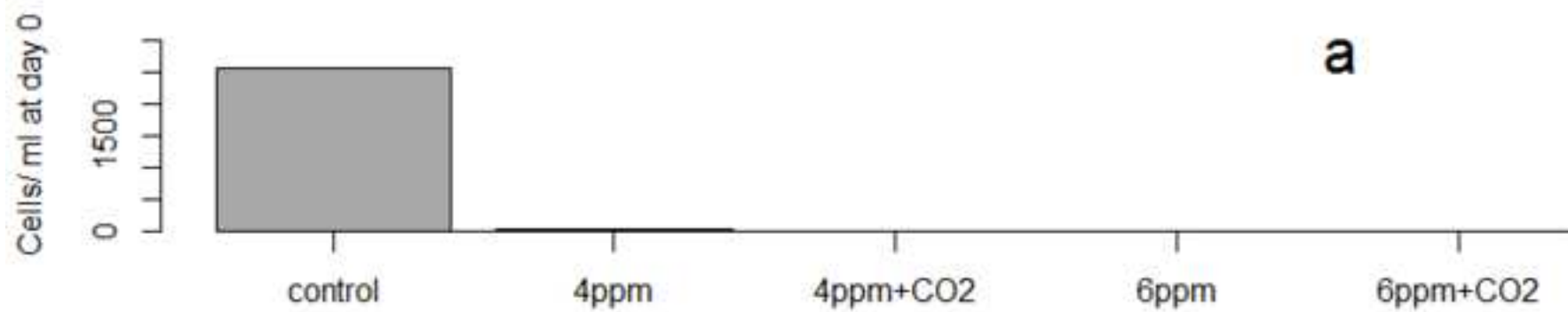
If you are able to get your Word document to open with no alert boxes appearing, and you have submitted it in Word 2000 (or earlier) format, and you still see an error indication in your PDF file (where your Word document should be appearing). please contact the journal via the 'Contact Us' button on the Navigation Bar.'

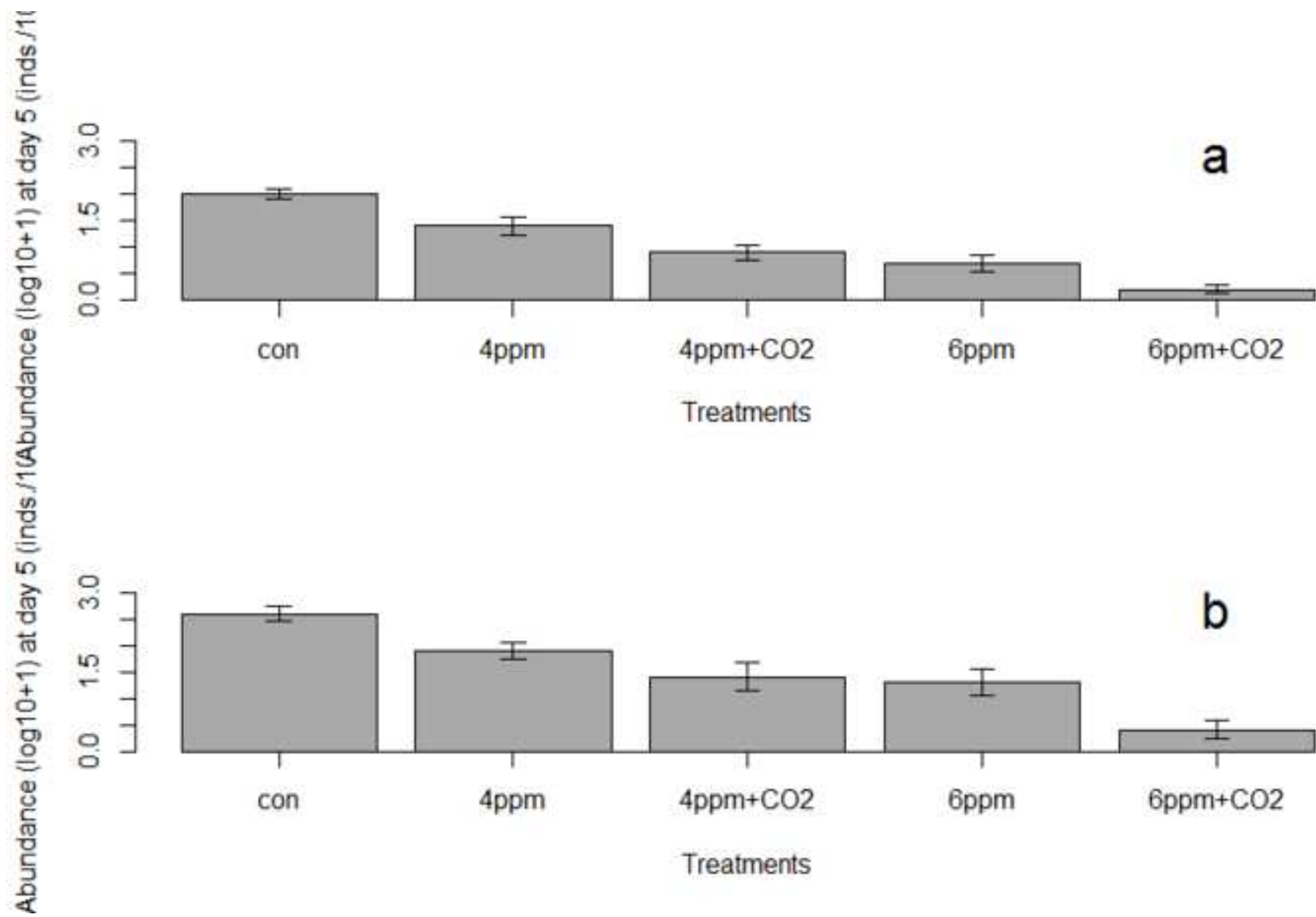
You will need to reformat your Word document, and then re-submit it.











주 의

1. 이 보고서는 한국해양과학기술원에서 수행한 주요사업의 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 한국해양과학기술원에서 수행한 주요사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안됩니다.