

HNS Gel Pack 흡착재의 성능평가에 관한 연구

권기생*, 정해중(한국해양수산연수원) 이해현(대일화학공업사)

Key Word : Hazardous and Noxious substance, OPRC HNS, HNS Gel Pack, Oil Gel

1. 서론

2004년 12월 24일 울산 온산공단에서 위험 및 유해물질(Hazardous and Noxious substance, HNS)인 크셀린이 다량 해양으로 유입되는 사고가 발생하였다.

우리나라에서 HNS 물동량은 액체 화물의 50% 정도를 상회하고 있어 잠재적 오염사고는 항상 존재한다고 예측할 수 있다. 우리나라 뿐만 아니라 전 세계적인 위험 및 유해물질의 육·해상 이송량의 증가와 취급으로 인하여 오염사고의 발생 빈도는 계속 적으로 증가 추세에 있다.

이러한 환경 변화에 따라 국제적으로는 국제해사기구(International Marine Organization, IMO)에서는 2000년 5월에 영국 런던에서 OPRC HNS 의정서가 채택되었으며, 한국에서는 이를 실천하기 위한 준비로 정부기관인 해양수산부(MOMAF)와 해양경찰청(NMPA)에서 OPRC HNS협약의 시행을 위한 실무적 차원의 준비를 하고 있다. 본 연구에서는 HNS 오염사고시 오염방제자재로 사용할 수 있는 HNS Gel Pack 흡착재를 개발하여 그에 대한 성능과 효용성을 평가하여 현장에 적용함으로써 보다 신속하고 효과적인 방제로 해양환경을 보존하고자한다

2. 방제용 약제의 특성과 성능실험

2.1 방제용 약제의 특성

2.1.1 유처리제의 특성

유처리제는 크게 수용제형(Water-based), 농축형(Concentrated base) 및 탄화수소용제(Hydrocarbon)로 분류할 수 있다. 수용제형은 물에 희석하여 사용가능하나 희석하면 효과가 떨어지고 저온에서 동결 및 변질 될 우려가 있는 반면 독성이 적다는 장점이 있다. 농축형은 대부분의 경우 물에 희석하여 사용하게 되며 기름에 대한 분산효과가 가장 뛰어난 반면 제품 가격이 고가이다. 탄화수소용제는 점도가 높고 오염이 심한 곳에서 효과가 우수하여 겨울철에 유용하게 사용된다.



Fig. 1 유처리제 제품 외형도

2.1.2 유 흡착재의 특성

최근에 다양한 조건하의 방제기술 개발로 유흡착재도 매우 다양한 형태의 제품들이 생산되고 있다. 재질에 따른 제품들은 식물성 흡착재, 천연광산 제품·무기물질 제품, 고분자합성물질 제품으로 구분할 수 있는데 가장 일반적으로 사용되는 것이 고분자합성물질 제품이다. 고분자 합성물질 중 폴리우레탄(Polyurethane), 폴리에테르(Polyether), 우레아 포름알데히드(Urea-formaldehyde) 등이 좋은 흡착재로 사용되고 있다.



Fig. 2 유흡착재와 HNS 붐의 모양

2.1.3 HNS 겔 팩형(HNS Gel Pack Type) 흡착재

겔화제는 크게 3가지 종류로 분류하는데 아미노(Amino)산 유도체를 주성분으로 하는 아미노산계, 유기물계인 디벤질리덴 솔비톨(Dibenzylidene Solbitol)을 주성분으로 하는 솔비톨계, 고분자 폴리머(Polymer)를 주성분으로 폴리머계로 구분할 수 있다. 유겔화제는 유출된 기름을 조속히 응고(1~10분 이내)하여 확산을 방지하고 응고된 기름은 용이하게 회수처리 할 수가 있다. 특히 중질성 기름과 경질성 기름에도 응고효과가 탁월하기 때문에 최근에는 사고처리 외에도 기름을 다루는 선박, 해양시설 등에서 점차 사용이 증가하고 있는 추세이다.

겔화제는 일반적으로 다음 그림과 같이 가루로 되어 해양오염방지나 오염사고 시 방제로 사용하기가 불가능한 실정이다. 이를 오염방지 및 사고 시 현장에서 사용하기 위하여 1차 가공함으로 그 특성과 효능을 더욱 향상시킬 수 있다.

HNS Gel Pack형 흡착재의 특징은 경유, 고점도유 등의 모든 기름을 흡유하여 젤 상태로 만드는 특성이 있으며, 선박에서 한꺼번에 많은 수량을 오염해역에 투하할 수 있으며 또한 수거시에도 1조(1개 또는 3~5개)로 구성하였다.



Fig. 3 HNS Gel Pack 흡착재

그리고 보관시에도 무게가 가볍고 변질될 우려나 장기 보관 시 용기의 파손 등의 우려가 전혀 없다. 특히 HNS 오염물질에 대한 매우 효과가 좋은 방제자재로 실무방제 시에 확인되었다.



Fig. 4 HNS Gel Pack powder

2.2 HNS Gel pack 흡착재의 성능실험

2.2.1 HNS Gel Powder의 실험

많은 종류의 HNS 물질의 공통점은 대부분 기름성분을 기본으로 하고 있다. 특히 Chemical류 들은 휘발성이 강하고 점도가 낮으며 강한 독성 내지 유해성을 가지고 있다.

이러한 HNS 물질이 해상 또는 육상으로 다량 흘러 오염원이 되었을 경우 가장 효과적인 방제방법을 연구하여야 한다. 이들 문제를 해결하기 위하여 현재 제한적으로 사용하고 HNS Gel(Oil Gel)의 특성을 다음과 같이 실험적으로 확인하였다.

① 구조

Gel powder의 구조를 확인하기 위하여 전자 현미경으로 120배, 250배와 1,000배로 확대하여 촬영한 결과 다공질의 구조로 되어 있음을 확인 하였으며 비중은 0.3으로 매우 가벼워 흡유 후도 항상 물에 부상할 수 있는 구조이다.

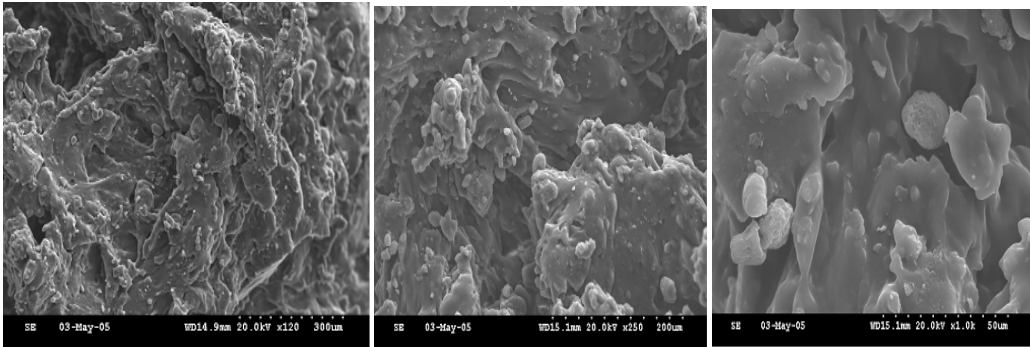


그림 5. HNS Gel Pack Powder 의 현미경 사진 (배율120, 배율250, 배율1000)

먼저 HNS Gel의 물리 화학적 특성을 파악하기 위하여 한국기기유화시험연구에 시험을 의뢰하여 확인한 결과 Table 1과 같이 Gel 회수율은 98.2%, 포집율은 97.2%이고, 회수된 Gel 중의 함유율은 5.7%로 확인 되었다. 생물에 대한 영향을 확인하기 위하여 먼저 송사리 시험을 시행하여 Tlm 11,000ppm 이상에서 24시간 방치 후 송사리는 한 마리도 죽지 않았다. 동일한 조건으로 알타미아 새우와 우럭 시험을 한 결과 치사한 새우나 우럭은 없었다. 수용성 생분해도를 조사한 결과 80.5%가 분해되었다.

Table 1. HNS gel의 물리 화학적 시험⁶⁾

시험항목		시험치	비고
Gel화 율(%)		98.2	해양경찰청고시 1997-45(1997. 11. 13) 한국기기유화 시험연구원
포집율	포집율(%)	97.9	
	X1 + X2	3.52	
Gel 화유의 함수율(%)		5.7	
Gel 화제의 회수성		적합	
생물에 대한 영향시험	스케레트네마 코스타룸 (100ppm)	약간 옅은 색조	
	송사리시험 (24Hr Tlm, ppm)	11,000 이상	
	알테미아 세우 (24Hr Tlm, ppm)	11,000 이상	
	우럭 (24Hr Tlm, ppm)	11,000 이상	
수용성 성분의 생분해성(%)		80.5	
소각시험(ml/g)		0.06	

2.2.2 HNS Gel Pack 흡착제의 실험

유해액체물질인 크셀린, 지속성 중유(Bunker)와 비지속성물질인 케로젠(Kerosene)과 미 평가 물질 등에 대한 광범위한 HNS 물질에 대한 방제 방법과 방제자재로 가장 효과적으로 IMO에서 제시된 자료가 없어 이를 해결하기 위하여 HNS Gel Pack의 물리 화학적 특성을 다음과 같이 시험하였다.

① 시험조건

해양경찰청 고시 1997-45(1997. 11. 13)에 따른 방법으로 대기온도 15°C 시료유의 온도 20°C로 하여 흡유량 시험과 방법으로 시행하였다.

② 흡유량 시험

Sample을 10cm x 10cm의 시험편을 준비하여 B 중유, 크셀린 등의 HNS 물질에 띄워 5분간 정치한 후 1mm 굵기의 철사로 17mm의 눈금 간격으로 짚 철망위에 5분간 방치 한 후 중량을 측정 하였다. 이러한 결과로 시험편 무게 1g당 흡유하는 흡유량을 산출하였다.

③ 흡유량 판정기준

해양경찰청 고시 1997-45에 따른 시험방법으로 흡착제 1g 에 대한 흡착 HNS 물질을 측정한다.

④ 공인시험결과

본 HNS Gel Pack형 흡착제의 성능시험을 위하여 국가공인시험연구기관인 한국기기시험연구원에 의뢰하여 시험한 결과는 Table 2와 같다.

가) 시험기간 : 2005. 1. 11 ~ 2. 4

나) 시험결과 : 해양경찰청 고시에 의한 공정시험결과 -20°C와 60°C에서 온도시험에서 성분변화나 수축 또는 팽창 등의 이상은 없었다. 가장 중요한 것으로 흡유량 시험에서 1g의 HNS 흡착포가 흡유된 중량은 10.1g을 나타내고 있어 자중의 10배 정도의 기름을 흡유한 것으로 확인되었다.

Gel pack 흡착제의 함수량은 0.53g으로 물이흡수 되는 것이 아니라 표면에 흡착할 정도임을 알 수 있었다. 본 시험에서 내유시험이나 강도시험에서도 이상 없음이 확인되었다.

Table 2. HNS Gel Pack 흡착재의 공인시험

시험항목		시험치	시험방법
온도시험	저온 -20℃	이상 없음	해양경찰청고시 1997-45(1997. 11. 13) 한국기기유화 시험연구원
	고온 60℃, 90%	이상 없음	
흡유량	g/g	10.1	
	g/cm ³	1.08	
흡수량	g/g	0.53	
	g/cm ³	0.05	
진동시험	파손	이상 없음	
	침강	이상 없음	
내유성시험		이상 없음	
강도시험		이상 없음	
소각시험(mg/g)		0.15	
중량시험		8.9	
동정시험		이상 없음(97.7%)	

2.2.3 현장시험결과

현장자체시험경과는 Table 3와 같이 나타나고, 기름에 관한 시험결과에 IMO에서 분류한 HNS 종류인 지속성 물질인 Diesel oil, 비지속성물질과 유해액체물질로 구분하여 시험하였다.

Table 3. HNS gel pack 흡착재

Item	HNS	Test	Test result	
		Absorbent/Re-drip	HNS Gel Pack	Oil Absorbent
B Bunker	지속성유류	흡유량 g/g	10.1/2.3	10.9/4.8
Diesel	지속성유류	흡유량 g/g	10.3/2.5	10.4/4.5
Kerosene	비지속성유류	흡유량 g/g	9.8/2.8	6.2/4.2
Gasoline	비지속성유류	흡유량 g/g	10.5/2.1	5.5/5.1
Thinner	비지속성유류	흡유량 g/g	10.4/2.2	6.1/5.3
T.C.E	유해액체물질	흡유량 g/g	12.9/2.8	8.6/5.5
Xylene	유해액체물질	흡유량 g/g	9.1/3.5	8.1/6.7
Toluene	유해액체물질	흡유량 g/g	8.5/3.2	7.3/6.8

① HNS Gel Pack과 Oil Absorbent의 흡착 비교

지속성 HNS는 1g의 HNS gel pack 흡착재가 흡유하는 무게는 10g을 상회하여 약 10배정도로 자체 중량의 10배 이상을 흡유하였고, 비지속성 HNS는 역시 등유, 가솔린, 신나 등도 약 10배의 흡유율을 나타내었다. 유해액체물질인 크셀린(Xylene), 토루엔(Toluene) 및 T.E.C도 8.5배에서 12.9배의 흡수율을 나타내었다.

본 시험결과 HNS Gel Pack 흡착재는 지속성, 비지속성 및 유해액체물질 공히 흡유율이 높은 것으로 확인 되었다. 현재 일반적으로 사용하고 있는 흡착재(해양경찰청 형식승인 제품 : Oil Absorbent)를 실험한 결과 종류에 따

라 다르나 적게는 자체 무게의 5.5배에서 많게는 10.9배까지 흡유율의 차이를 보이고 있다.

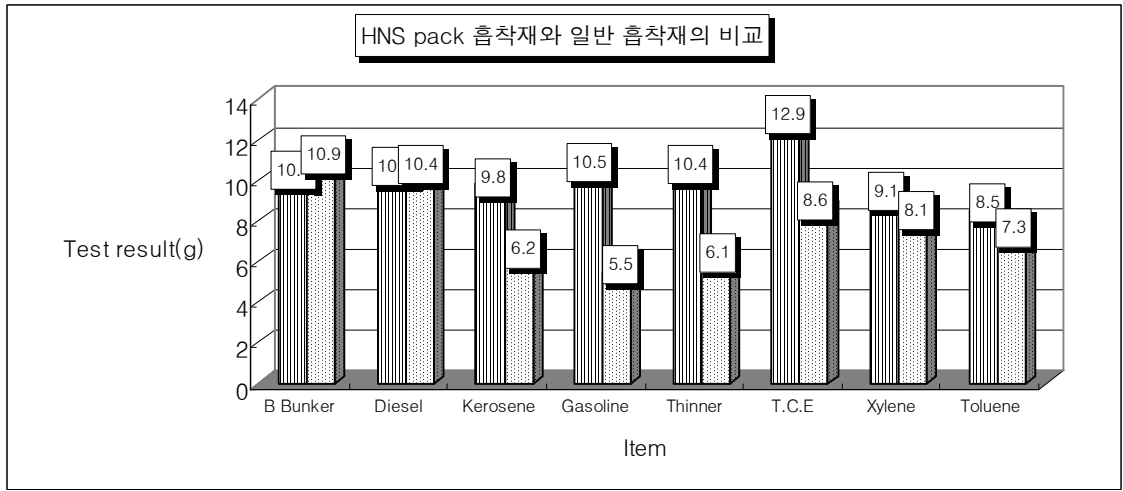


Fig. 6 HNS pack 흡착재(좌)와 일반 흡착재(우)의 비교

② HNS Gel Pack과 Oil Absorbent의 재 유출(Drip) 비교

흡유 후 5분간 방치한 후 Drip된 양은 평균 2배에 달하는 것을 알 수 있었다.

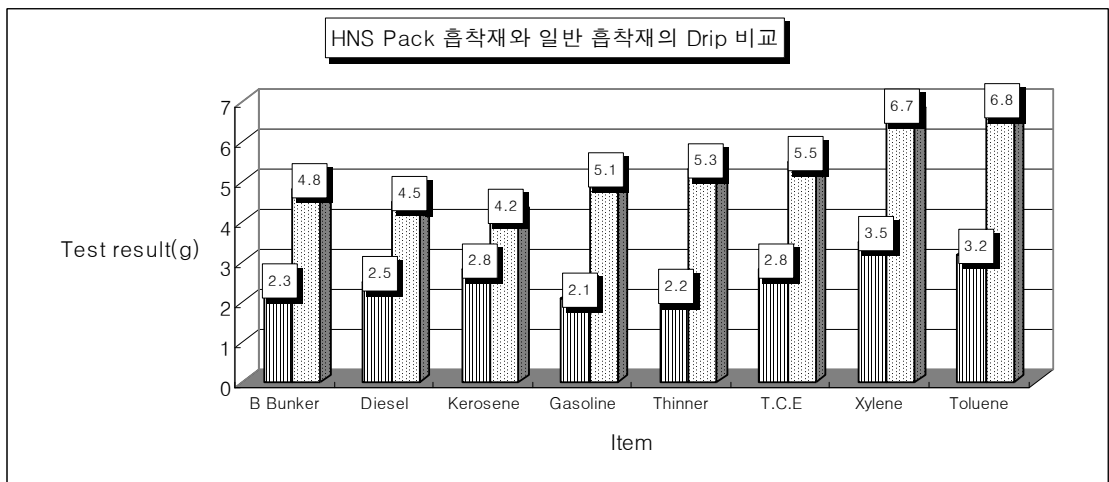


Fig. 7 HNS Pack 흡착재(좌)와 일반 흡착재(우)의 Drip 비교

2.2.4 HNS GEL PACK 흡착재의 Pilot test의 조건과 결과는 다음과 같다

가) HNS Gel Pack : 무게 250g x 2매

나) 크기 : 25cm x 30cm x 2.5cm x 2 Hole

다) 용기 : Plastic Container, 200[l] Can

라) 측정용기 : 전자저울/일반 원형눈금저울

마) 실험 장소 : 대일화학 공장 실험실

바) 실험방법 및 결과 : 유해액체물질인 Xylene 과 지속성 HNS인 Bunker B 2종류로 구분하여 Test 하였다. 흡유 시간은 5분이고 철망에 5분간 정치 후 중량을 측정하였다. 다음 그림은 Bunker B의 실험이다.

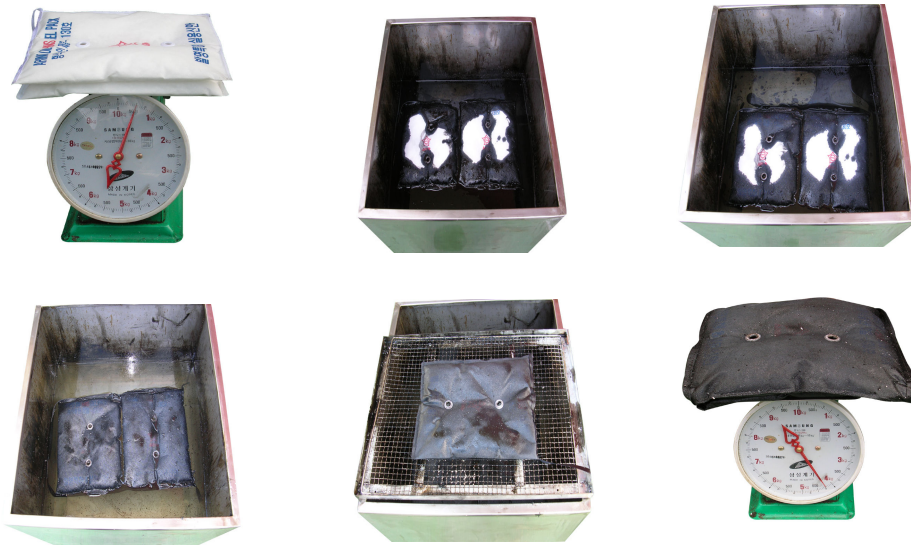


Fig. 8 HNS Gel Pack 흡착재의 Bunker B oil의 흡유 시험

3. HNS Gel Pack 흡착재를 이용한 방제 사례

3.1 HNS 오염사고 방제사례

2004년 12월 24일 울산 온산 관공선 부두에서 다량의크셀린이 바다로 유출된 사고가 발생하였다. 이러한 맹독성이고 저점도의 위험 및 유해액체 물질이 다량 해양에 배출되기는 드문 일이지만 매우 위험이 따르는 사건이었다. 울산 해양경찰서 오염관리과의 노력과 방제 조합 및 방제회사들의 헌신적인 노력에도 불구하고 방제작업에는 많은 애로사항이 발생되었다.

이러한 케미칼 방제의 문제점으로 현재 일반적으로 사용하고 있는 흡착포의 경우 케미칼의 특성으로 재료가 녹아 버리고 스키머의 경우 펌프 등의 작동 부 축봉 장치(Shaft seal)가 녹는 등의 문제가 발생하였다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 HNS Gel Pack 흡착재를 현장에 투하하여 방제한 결과 신속한 흡입과 흡입된 크셀린의 젤화로 아주 효율적인 방제가 진행 되었다.³⁾



Fig. 9 HNS Gel Pack 흡착제로 방제하는 장면(Oil fence inside)



Fig. 10 HNS Gel Pack 흡착제로 방제하는 장면(Open sea)

3.2 HNS 뱅커 A Oil의 오염사고 방제사례

2005년 2월 23일 경남 김해시 진례면 송현리의 농촌형 보일러 운전용 뱅커 A Oil이 이송 및 저장을 위한 취급 중 취급자의 미숙으로 다량의 기름이 농가 농경수로를 오염시켰다. 이와 같은 사고로 인한 방제는 김해시에서 주관하여 시행하였으며 방제 방법으로는 일반형 유 흡착포와 겔 팩형 흡착포를 사용하였다.

상기 사고관련 방제 특성으로 농가하천으로 유입된 기름은 스키머 등의 장비는 전혀 사용할 수 없었으며 수심 또는 농촌 환경 여건으로 처리제 역시 사용하기에 많은 제약이 있었다. 이러한 특수한 오염사고 시 간편하고 효율적으로 사용할 수 있는 특성 있는 방제자재의 개발이 요구된다.



Fig. 11 HNS Gel Pack 흡착제의 방제장면(김해 진례 Bunker A oil 흡유)

6. 결론

본 연구에서는 HNS 오염사고시 오염방제자재로 사용할 수 있는 HNS Gel Pack 흡착재를 개발하여 그에 대한 성능과 효용성을 검증하였다.

(1) 본 시험결과 HNS Gel Pack 흡착재는 지속성, 비 지속성 및 유해액체물질 공히 흡유율이 높은 것으로 확인 되었으며, 현재 일반적으로 사용하고 있는 HNS Gel Pack 흡착재(해양경찰청 형식승인 제품)를 실험 한 결과 종류에 따라 다르나 자체 무게의 10배 전후의 흡유율을 보이고 있어 기름 또는 HNS 물질에 방제효과가 매우 우수하다는 결과를 얻을 수 있었다.

(2) 우리나라에서 발생한 크세린이 바다로 유출된 사고에서 방제자재로써 HNS Gel Pack 흡착재를 현장에서 방제한 결과 신속한 흡입과 흡입된 크셀린의 젤화로 아주 효율적인 방제사례임을 확인할 수 있었다. 또한 선박 기관실 빌지중의 기름제거 또는 케미칼 종류의 누출유 제거에 상당한 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

(3) HNS 물질을 저장하는 자재 및 약제에 관한 오염방지법 등은 아직 제정되어 있지 않으므로 우리나라에서는 해양오염방지법 49조에 의한 100톤 이상의 유조선, 10,000톤 이상의 일반선박, 100kl 이상의 유류 보관시설에는 유처리제, 유흡착제 및 유겔화제를 의무적으로 준비 보관규정과 관련 IMO MEPC에서 OPRC HNS 협약으로 채택(Adopted)되어 우리나라 해양오염방지법에서 적용할 때까지 한시적으로 해양오염방지법을 준용하여 계산하는 방법 등을 제시한다.

(4) 본 연구에서는 일부 제한적인 HNS 물질에 국한된 시험을 하였으나, 향후 광범위한 시험으로 HNS Gel Pack의 특성을 여러 종류의 HNS 물질에 적용시켜서 해양오염방제에 사용하고자 한다.

참고 문헌

- [1] 해양경찰청, 2004. 12, “국가 재난적 대형오염사고 대비대응 방안연구”, 연구보고서 UCG1070-0409, pp26-27
- [2] 해양수산부, 한국해양수산개발원, 2000. 8, "위험.유해물질(HNS)에 의한 해양오염 손해배상제도 확립방안“ , 연구보고서, pp61-66
- [3] 해양경찰청, 2005. 3, 방제기술지원단 정기회의 자료, "해양오염사고사례, 2. HNS 유출사고(울산)", pp14-15
- [4] 한국해양수산연수원, 2004. 12, 목요포럼 발표
- [5] 해양경찰청, 2004. 12, "자재 및 약제에 관한 내용(해양오염방지법 49조 동 시행령 90조 2항, 별표 24)".
- [6] 한국기유화시험연구원, 2000. 8. "유겔화제 분말형(Arino all gel)", 시험성적서.