

선박용 TBT 방오페인트 폐기물의 열분해 처리

박상호* · 김인수* · 송영채* · 우정희* · 김동근**

* 한국해양대학교 토목환경공학과, ** 한국해양수산연수원 교수

Pyrolysis Treatment for TBT Paint Waste from Ship

Sang-Ho Park* · In-Soo Kim* · Young-Chae Song* · Jung-Hui Woo* · Dong-Geun Kim**

* Division of Civil and Environment, National Korea Maritime University, Pusan 606-791, Korea

** Korea Institute of Marine and Fisheries Technology

요 약 : 국제해사기구-해양환경보호위원회 제 46차(외교회의 결정 2001년 10월 5일)회의에서 유기주석계 방오도료 사용금지(2003년 1월 1일 선체 사용금지, 2008년 1월 1일 선체 잔존금지)에 따른 TBT함유 페인트 폐기물의 다량 발생에 대한 처리기술의 개발로 방오 도료 페인트의 최적 처리시스템을 연구하였다. 열분해 반응장치를 이용하여 TBT함유 페인트 폐기물의 열분해 특성 및 처리성능을 평가하였다. TBT함유 페인트 폐기물을 열분해 반응조에서 온도를 1000℃, 반응시간을 1시간 동안 처리했을 때 유기주석이 99%제거되어 처리효율이 뛰어났다.

핵심용어 : 국제해사기구, 해양환경보호위원회, 유기주석, 방오도료, 열분해장치

Abstract : Bans on TBT based antifouling paints have been drafted since 1998 by meetings 42, 43, 45 and 46 for the MEPC (Marine Environmental Protection Committee) of the International Maritime Organization, and decided finally at a Diplomatic Conference of the IMO in October 2001. It was a key issue that there should be a global prohibition on the presence of organo-tin compounds in ships by 1 Jan. 2008. TBT Paint Wastes from ship have been produced by vast quantity since 2003. This paper suggests a method to design Treatment System for TBT Paint Waste from Ship. The organotin compound was dissolved by heating, and the organic matters were oxidized and turned into inorganotins, then they were stabilized in the end. At 500℃, the organotin compound which heated for one hour was removed by 58%, and in 1000℃ the organotin compound was treated by 99.9% after one hour of heating treatment.

Key words : IMO(International Maritime Organization), TBT(Tributyltin), Organotin, TBT Paint Waste, Pyrolysis system

1. 서 론

TBT(tributyltin)와 TPhT(triphenyltin) 등의 유기주석화합물(organotin compound)은 선박의 표면이나 어망, 어구 등에 생물부착방지에 효과적임이 밝혀지면서 1970년대에 들어 방오도료(Anti-fouling paint)의 첨가제로서 널리 사용되어 왔다(Benitez, J. C., Giudice, C.A. and Rascio, V.J., 1985; 해양수산부, 1996). 그러나, 1970년대 말경에 영국과 프랑스에서 발생한 참굴의 폐각기형과 개체군의 감소 그리고 굴 양식업의 황폐화 등이 TBT의 독성에 기인함이 밝혀지면서 국제협약 등을 통하여 점차적으로 유기주석화합물의 사용을 규제하고 있는 실정이다(Alzieu, C, 1998). IMO-MEPC AFS 협약 발효에 의하여 2003년 1월 1일 이후 TBT 방오도료의 사용이 금지되고, 2008년 1월 1일 이후 TBT 방오도료의 선체잔존이 금지된다. 우리나라의 경우에는 2002년 4월 26일 환경부고시에 의하여 유해화학물질로 구분되어 있으며 연근해어선, 잠정선,

어망, 항만시설 등과 내항여객선, 내항화물선은 규제되고 있다. 또한 단계적인 추진일정에 따라 2003년 이후 외항선과 원양어선에도 규제가 적용될 예정으로 올해부터 수리조선소에서 다량으로 발생하는 방오페인트 함유 폐기물 및 세척수 처리방법의 개발이 시급한 실정이다. 수리조선소에서 선체 외벽을 물로 세척한 후 모래 등의 연마재(abrasive material)를 고압으로 분사하여 산화철 등의 이물질과 페인트를 제거하고 표면을 가공한 뒤 새롭게 도장을 하는 드라이도크 작업시 방오도료를 함유한 폐기물과 유독 세척수가 다량발생하게 된다. 방오도료 함유 폐기물은 연마재와 페인트가 혼합된 물질로서 현재 환경부에서 '유해화학물질 관리법'에 의해 지정폐기물로 분류하고 있으나, 현재 대부분의 국내 수리조선소에서 별다른 처리없이 지정폐기물처리업체에 위탁 처리하고 있어 2차적인 오염과 과도한 처리비용이 발생한다. 방오도료페인트 폐기물은 블라스트(Blast) 작업시 발생하며 블라스트의 종류에 따라 폐기물의 성상이 결정된다. 현재 수리조선소에서 가

* 대표저자 : 박상호(정회원), sangho@bada.hhu.ac.kr 051-410-4983
* 정회원, iskim@mail.hhu.ac.kr 051-410-4416
* 정회원, soyc@mail.hhu.ac.kr 051-410-4417
* sky-woo@hanmail.net 051-410-4977
** dgkim@inet.sezman.or.kr 051-419-7121

장 많이 사용되는 연마재인 모래를 이용한 샌드블라스트 (Sand blast)를 사용해서 선박에 부착된 페인트를 제거한다. 우리나라에서는 이 폐기물을 처리하는 방법이 지정폐기물 매립장에 매립하는 방법뿐이지만 외국에서는 응집, 흡착, 생물학적 처리공정 등을 이용한 세척 폐수내 TBT 제거를 위한 연구가 최근에 수행되고 있고, 대표적인 폐기물을 처리하는 기술은 매립과 소각 등이 있으나, 국내에서는 처리기술에 대한 연구가 전무한 실정이다(Abbott, *et al.* 2000).

본 연구에서는 수리 조선소에서 드라이 도크 작업시 발생하는 TBT함유 페인트 폐기물의 성상과 열분해 반응장치에서 안정적으로 유기주석화합물을 열분해하여 안정화된 상태로 만드는 방법을 제시하고 반응조 내부의 반응조건에 따른 TBT함유 페인트 폐기물의 성상변화를 관찰하였다. 최종적으로 열분해 반응장치에서 폐기물을 안정화시켜 재이용할 수 있는 방안을 제시하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치 및 재료

열분해 반응조란 일정한 규모의 반응조에 TBT 방오페인트 폐기물을 넣고 열을 가하여 분해하는 장치로서 본 실험에서는 Fig. 1과 같이 직경 0.2m, 높이 0.9m의 원통형 스테인레스스틸을 사용하였으며, 반응조 둘레에는 5.5kw의 칸탈열선 (kanthal heating coil)을 감아 1000℃까지 가열시킬 수 있도록 하였으며 그 위로 열손실을 막기 위하여 세라믹보드로 단열하였다. 반응조의 운전은 회분식으로 운영하였으며, 반응조에 압력게이지와 온도센서를 부착하여 실시간으로 모니터링 할 수 있게 하였다. 또한 연소가스 측정장치(기체 크로마토그래피)는 Fig. 2에 나타난 바와 같이, 열분해 반응조의 연소가스 농도를 측정하기 위하여 반응조 내의 연소가스를 밸브를 통해 흡입시킨 후, 콘덴서에서 응축을 시켜 필터에서 다른 이물질 을 제거한 다음 실리카겔이 들어 있는 제습기를 통과시켜 수분을 제거하고, 기체 크로마토그래피의 컬럼을 통과시켜 분석 하였다.

Table 1 Analytical methods and instruments

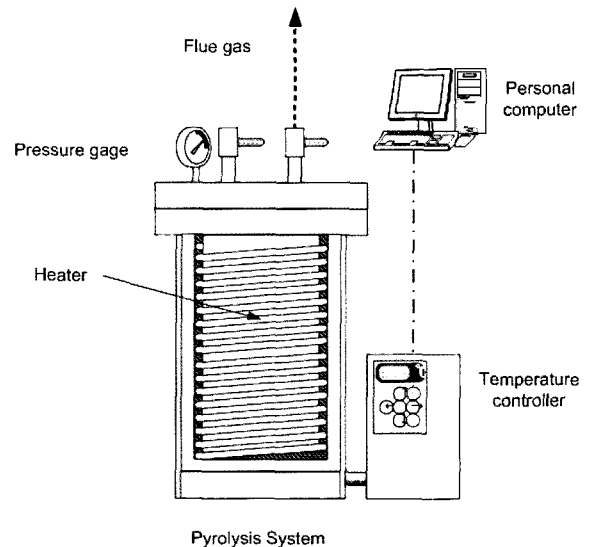
Analysis Items	Instruments	Methods
Water content	Kett FD-600	
Particle size	Vibrating Screen	
pH	Thermo Orion 720A+	pH Electrode
Organo tin	HP 5890II GC/MS	Gas Chromatography

본 연구에 사용된 폐기물은 부산에 있는 A수리조선소에서 채취된 TBT함유 페인트 폐기물을 사용하였으며, 시료의 대표성을 유지하기 위해서 수거된 전체 페인트 폐기물에서 임의로

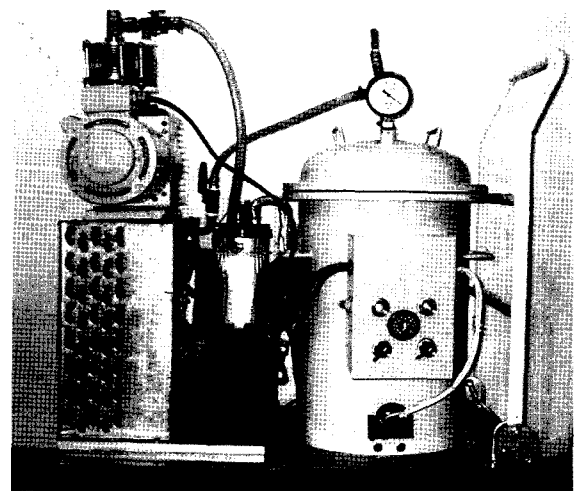
세부분에서 시료를 10kg씩 30kg을 채취하였고, 이를 다시 균일하게 혼합한 후 최종적으로 10kg의 시료를 선정하여 폐기물이 갖는 입도, pH, 수분함량, 흙의 비중 등의 물리화학적 특성을 분석하였다. 분석에 사용된 기기 및 방법은 Table 1에 나타내었고, 폐기물 시료의 특성은 Table 2와 같으며, Fig. 3에 시료의 입도분포를 나타내었다.

Table 2 Physico-chemical properties of the TBT Paint waste

Contents		Sample
Dry weight percentage (%)	Coarse sand	58.51
	Find sand	26.35
	Paint	15.14
Water content (%)		8.00~15.00
Specific gravity		2.58
pH		5.9



(a) Schematic diagram of Pyrolysis System



(b) Pyrolysis System of Lab scale plant
Fig. 1 Experimental facilities

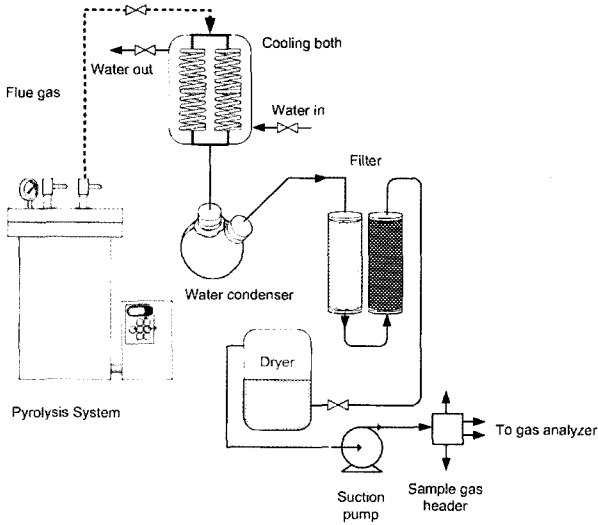


Fig. 2 Flue gas analysis system

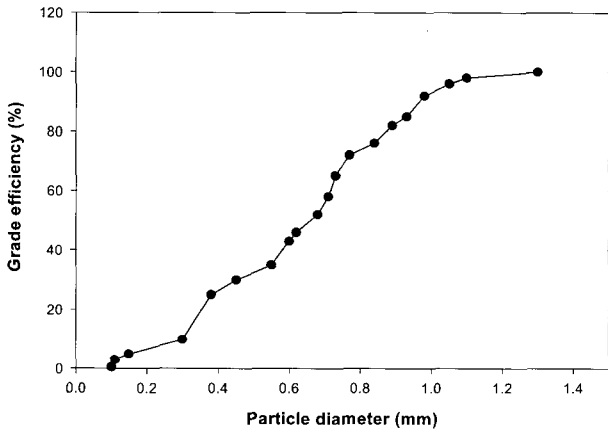


Fig. 3 Particle size distribution of the TBT Paint waste

2.2 실험방법

페인트 폐기물을 체에 넣은 후 체진동기를 이용하여 30분간 흔들어 준 후 각각의 체 크기에 남은 시료의 무게를 측정하여 입자분포를 나타내었다. 입자의 크기가 0.4mm이하의 모래를 가는 모래로 분류하였고 페인트 성분은 비중차탈 이용하여 분리하였다. pH의 측정은 폐기물공정시험방법에 따라 시료 10g을 50ml 비이커에 취하여 증류수 25ml를 넣어 잘 교반하여 30분 이상 방치한 다음 이 현탁액을 검액으로 하거나 또는 원심분리한 상등액을 검액으로 하여 pH meter를 이용하여 측정하였다. 시료의 수분함량은 수분 측정장치를 이용하여 폐기물공정시험법에 따라 110℃에서 1시간 가열시킨 후 무게변화의 값을 측정하여 구하였다.

회분석실험으로 페인트 폐기물을 반응조에 투입한 후 온도를 1000℃까지 올리면서 열분해 실험을 하였다. 온도와 반응시간에 따라 열분해하여 생성된 열분해물의 성상을 분석하였다.

열분장치에서 처리된 TBT 함유 페인트 폐기물에서 유기주석화합물인 MBT(mono butyltin), DBT(di-butyltin), TBT(tri-

butyltin)의 분석은 GC-MS를 이용하여 분석하였고 GC-MS의 기종은 Hewlett Packard 5890II Gas Chromatography with 5970 series mass selective detector를 사용하였다. 칼럼은 fused silica capillary column(Ultra-1. 25m, 0.2mm, i.d, film thickness 0.11µm)를 사용하였다. 그리고 연소가스 분석시 사용한 컬럼은 Porapak Q와 Molecular Sieve 5A 컬럼이었다. (이·이, 2000)

2.3 실험과정

유기주석화합물인 MBT, DBT, TBT의 분석실험은 열분해 처리된 샘플 1g을 초자류에 넣고 conc-EtOH 10ml, 1.5M HCl 10ml와 4.43g CaCl₂를 넣고 3분간 초음파 추출을 실시한다. 이 조작 후 진공-냉각 추출방법을 실시한다. 이 방법은 샘플 주입구를 막은 다음 -200℃의 액체질소에 담구어 동결한다. 그리고 찬물을 사용하여 급속히 녹인다. 이 조작을 2회 반복 후 진탕기를 사용하여 70℃를 유지하면서 12시간 동안 진탕한다. 이 후 시험관속에 진탕이 끝난 액체를 넣은 다음 원심분리기를 사용하여 원심분리 후 위쪽의 용액을 분리 한 다음 triethyltin chloride 80mg(internal standard), sodium tetraethyl borate (excess), 3N sodium hydroxide (adjusted to pH=7), hexane (1ml in 0.16% toluene)를 넣는다. 이 액을 1시간동안 교반시켜준다. 교반 후 다시 원심분리를 시킨다. 이때 유기층의 용액을 분리한 다음 0.45µm 밀균필터(Millipore, USA)를 사용하여 필터 한 다음 GC/MS를 사용하여 정량 및 정성분석을 한다. GC/MS의 분석상태를 Table 3에 나타내었다.(이·이, 2000)

Table 3 Condition of analysis of GC-MS

Organo-tin compounds	Injection port (°C)	Oven temp initial(°C) ramp medium final(°C/min)	Detect or Temp (°C)	Solvent delay (sec)	MS start (sec)
MBTC	220	100(2.0) 30 160(1.0)	260	3.6	2.0
DBTC	220	100(2.0) 30 250(0.0)	260	4.0	4.0
TBTC	220	120(7.0) 30 300(2.0)	260	8.7	8.7

3. 결과 및 고찰

3.1 샌드블라스트 후 모래 입자의 크기 변화

수리 조선소에서 채취한 시료를 샌드블라스트 전후로 모래 입자의 크기를 비교분석하였다. 사용하기 전의 모래 입자의 크기가 Table 4에 나타난 것처럼 평균 2.7mm이상으로 샌드블라스트에 적합한 모래크기를 나타내었다. 샌드블라스트 후 모래 입자의 크기는 1.0mm이하로 선박용 블라스트 연마제로는 다시 사용할 수 없었다. 하지만 선박용 이외의 표면가공용 연마제로 사용이 가능하였고 열분해 반응물에서 모래와 페인트 폐기물이 혼합되어 있는 TBT함유 페인트 폐기물을 동시에

처리할 때 모래가 훌륭한 열전달 매질 역할을 하여 이물질 제거 이외의 전처리 공정 없이 처리할 수 있었다.

Table 4 Particle size of the Sand Blast waste

Sand	before	after
Particle diameter (mm)	2.6~2.8	≤ 1.00

3.2 열분해 온도에 따른 TBT함유 페인트 폐기물의 무게변화

TBT함유 페인트 폐기물을 열분해 반응조에서 각 온도별로 1시간동안 가열하여 한 후 무게변화를 측정하여 Fig. 4와 같이 온도에 따른 무게변화 그래프로 나타내었다. 무게가 온도 변화에 따라 100℃에서 1000℃까지 8%, 12%, 15%, 20% 정도 감소하였다. 시료자체에 다량의 유기물성분이 포함되어 있지 않아서 무게변화는 크지 않았다. 초기에 무게변화가 큰 것은 시료에 포함된 수분의 증발 때문이고, 모래 표면을 현미경으로 관찰한 결과 가열로 인한 모래 입자의 변화는 발견되지 않았다. 무게변화 실험을 통하여 TBT함유 페인트 폐기물에서 유기물 성분 및 페인트 성분이 12% 정도 존재함을 알 수 있었고 유기주석화합물의 제거율을 열분해 실험을 통해서 측정하였다.

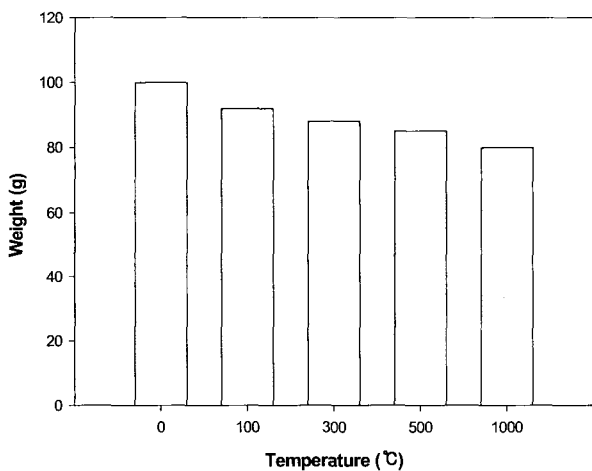


Fig. 4 Change of TBT paint waste weight with temperature at 1hr

3.3 TBT함유 페인트 폐기물의 열분해 실험

폐기물 시료의 성상을 분석한 결과 pH가 5.9로 약산성을 나타내어 열분해 반응에 저해인자로 작용하지 않았고, 함수율이 8~15% 정도로 수분에 의한 열손실이 적어 운전온도 1000℃까지 올리는데 30분이 소요되었다. TBT 함유 페인트 폐기물을 열분해 반응조에 넣고 500℃에서 1시간 동안 열분해 한 후의 MBT(mono-butyl-tin), DBT(di-butyl-tin), TBT의 변화량을 측정하여 Fig. 5와 같이 나타내었다.

Fig. 5에서 MBT는 13μg/g에서 7μg/g으로 45%, DBT는 8μg/g

/g에서 5μg/g으로 40%, TBT는 25μg/g에서 10μg/g으로 60%가 감소하여 MBT, DBT, TBT물질들을 합한 총유기주석은 58%가 제거되었다. 열분해 반응조에서 유기주석화합물이 완전히 제거되지는 않았지만 열에 의해서 부틸(CH₃-CH₂-CH₂-CH₂)기가 떨어져 무기주석으로 안정화되었다.

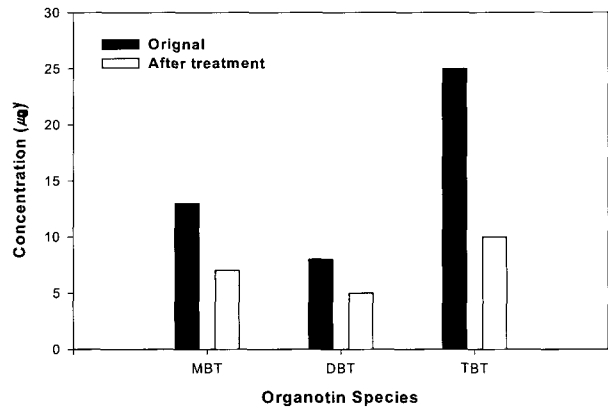


Fig. 5 Change of Organotin concentration at 500°C

1000℃에서 1시간동안 열분해 한 후의 결과는 Fig. 6에 나타내었다.

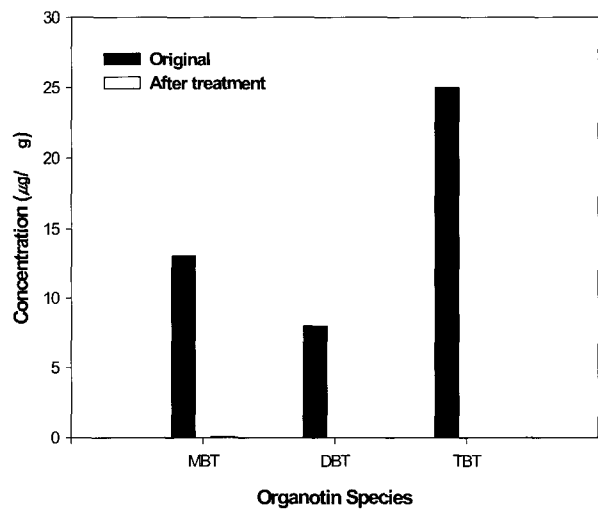


Fig. 6 Change of Organotin concentration at 1000°C

1000℃에서는 총유기주석 화합물이 검출되지 않았고 열분해 반응조의 온도가 증가할수록 제거율이 증가하는 경향을 보여주고 있다. 가지그룹 반응(side chain reaction)으로 외부에서 에너지가 가해지면 결합력이 약한 부분이 영향을 받게 되며, 일반적으로 가지그룹의 결합 에너지가 가장 낮기 때문에 가지그룹이 떨어져 나가면서 가스 부산물인 CO₂를 생성한다.

Fig. 7은 열분해 반응장치에서 발생된 부산물 중의 하나인 연소가스 CO₂의 농도변화를 측정후 전체 가스중의 CO₂량을 백분율로 나타내었다. CO₂의 농도가 유기주석이 산화되는 비와 비슷하게 발생되는 것을 관찰할 수 있었다.

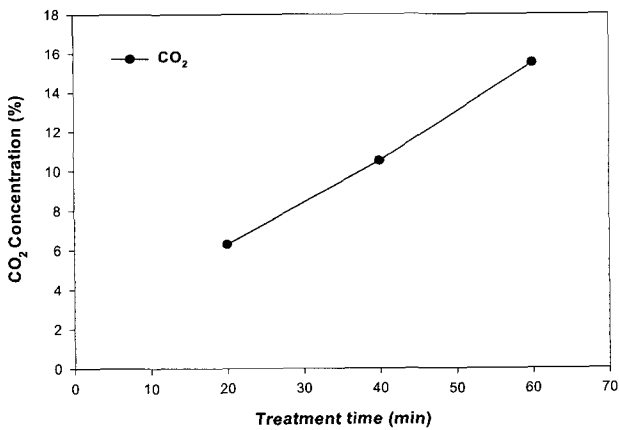


Fig. 7 CO₂ variation with treatment time at the pyrolysis system (1000°C)

3.4 처리시간에 따른 열분해 처리효율 비교 실험

Fig. 8 및 9는 열분해 반응장치를 이용하여 처리온도에 따른 각 반응시간별 처리효율을 나타낸 것이다.

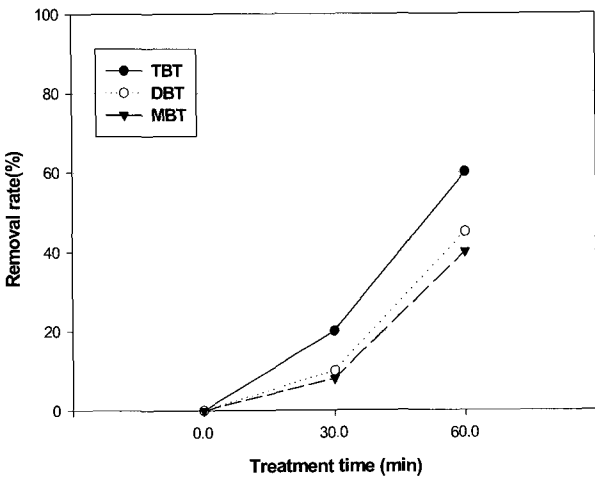


Fig. 8 Change of Removal rate with Treatment time (min) at heating temperature 500°C

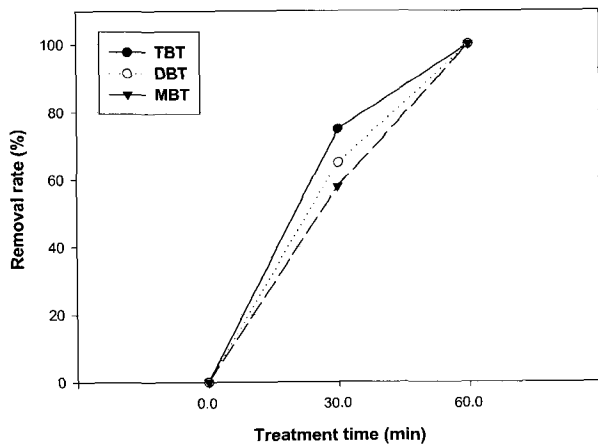


Fig. 9 Change of Removal rate with Treatment time (min) at heating temperature 1000°C

Fig. 8에서는 열분해 반응조를 500°C까지 가열한 후 반응시간별 처리효율을 나타낸 것으로 30분에서는 약 20%정도이고 60분에서는 58%정도 제거되었다. 500°C에서는 부틸기가 완전히 반응하지 않아 제거효율이 낮았고 유기주석 화합물이 일부 남아있었다.

Fig. 9에서는 열분해 반응조를 1000°C까지 가열한 후 반응시간별 처리효율을 나타낸 것으로 30분에서는 약 65%정도이고 60분에서는 약 99% 제거되었다. 500°C에 비해 유기주석화합물의 부틸기가 무작위 연쇄 절단 반응(random main chain scission)에 의해서 유기성물질이 무산소 상태에서 열에너지가 외부로부터 공급받게 되면, 결합력이 약한 부분이 먼저 끊어지게 되나, 결합력이 유사한 구조에서는 무작위로 결합(bond)이 끊어지면서 불안정한 라디칼을 형성하고 라디칼은 불안정하기 때문에 지속적인 반응을 통해 유기물의 결합구조 내로 에너지가 전이되면서 결합의 절단 현상이 연쇄적으로 일어나 분자량이 작은 물질로 변환되며, 이 과정에서 가스가 생성되고 완전히 산화되어 반응물이 안정화된다. 체류시간이 증가할수록 제거효율이 증가하는 경향을 보여주고 있다. 하지만 처리시간의 증가에 따른 에너지의 손실이 크므로 1시간 이상의 가열은 불필요하였다. 그리고 열분해 처리된 모래의 크기변화가 없고 가열로 인한 무게의 손실도 발생하지 않고 오염물질이 완전히 제거되어 토양 복토재나 건설용 자재로 재사용이 가능하다.

4. 결 론

수리조선소에서 발생하는 TBT 방오페인트를 함유한 샌드 블라스트 폐기물을 열분해 반응장치에서 운전한 결과를 나타내면 다음과 같다.

- 1) TBT함유 페인트가 함유된 샌드블라스트 폐기물을 이물질 제거의 전처리공정 없이 열분해 반응조로 처리할 수 있었다.
- 2) 유기주석화합물이 열분해 하면서 부틸기(CH₃-CH₂-CH₂-CH₂)가 가지그룹 반응과 무작위 연쇄 절단 반응을 통하여 유기물질은 산화되고 최종산물인 무기주석으로 안정화되었다. 2차 오염물질이 발생되지 않아 환경친화적인 처리공법이다.
- 3) 500°C에서 1hr 가열시는 58%처리되었고 1000°C에서 1hr 가열시 99.9% 처리되었다. 본 처리과정은 흡열반응이기 때문에 외부에서 지속적으로 에너지를 공급해야 되기 때문에 경제성을 확보하기 위해서는 부산물의 상업적 가치가 투입되는 에너지 비용을 능가해야만 된다. 열분해 처리시스템은 소각이나 매립처리가 힘든 TBT 함유 페인트 폐기물을 처리하여 재사용이 가능한 물질로 변화시켜 다른 처리공법에 비해서 경제성이 뛰어난 처리시스템이다.

후 기

이 논문은 해양수산부 해양한국 발전프로그램[KSGP]의 지원에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] 이성언, 이동섭(2000), GC-FPD, GC-MS, GF-AAS를 이용한 갯벌 속의 유기주석화합물, 총 주석함량에 관한 연구, 한국환경분석학회지 제3권, pp.29~36.
- [2] 해양수산부(1998), TBT 오염실태 조사 및 대책수립 연구
- [3] Abbott, A., Abel, P.D., Arnold, D.W. and Milne, A.(2000), "Cost-benefit analysis of the use of TBT: the case for a treatment approach", the Science of the Total Environment, 258, 5-19.
- [4] Alzieu, C.(1986), TBT detrimental effects on oyster culture in France-evolution since antifouling paint regulation. Proc. Oceans '86 Organotin Symp., Vol 4, IEEE Washington, D.C.
- [5] Argamen, Y., Hucks, C.E. and Shelby, S.E.(1984), "The effects of organotin on the activated sludge process", Water Res., 18(5), 535-542.
- [6] Benitez, J. C., Giudice, C.A. and Rascio, V.J.(1985), "Bioactivity of antifouling paints based organotin toxicants", J. Chem. Tech. Biotechnology, 35A, 387-394.
- [7] Sawyer, C.N., Mccarty, P.L. and Parkin, G.F.(1994), "Chemistry for environmental engineering" fourth edition.

원고접수일 : 2003년 4월 15일

원고채택일 : 2003년 7월 3일