

선박 세척폐수에 함유된 유기주석화합물의 용매추출특성

송영채* · 우정희* · 김인수* · 박상호* · 김동근**

*한국해양대학교 토목환경공학과, **한국해양수산연수원 수산교육팀

Solvent Extraction of Organotin from Ship Wash Wastewater

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

*Division of Civil and Environmental System Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

**Fisheries Education Team, Korea Institute of Maritime and Fisheries Technology, Busan 606-083, Korea

요 약 : 수리조선소에서 발생하는 TBT 함유 선박세척폐수의 용매추출 처리기술을 개발하기 위한 기초연구로서 인공 선박세척폐수를 이용하여 선박용 및 자동차용 디젤, 벙커 B유, 신너, 톨루엔, 에테르 등의 여러 가지 용매들의 TBT 추출효율을 비교하였으며, 추출효율에 대한 추출용매의 양 및 교반시간, 강도, pH 등의 추출조건의 영향을 평가하였다. 선박용 경유는 신너, 벙커B 등에 비해 상대적으로 우수한 TBT 추출효율을 보였으며, 적정 추출용매 주입량은 폐수 1L 당 용매 10mL로 평가되었다. TBT 추출을 위한 교반강도가 50rpm에서 250rpm으로 증가함에 따라 잔류 TBT 농도는 약 120ppb에서 2.8ppb로 크게 감소하였다. 잔류 TBT는 추출 1시간이후 크게 감소하였으며, 5시간 이후부터는 다시 증가하였다. 추출효율에 대한 pH의 영향은 크지 않았으나, pH 6~7의 약산성영역에서 양호한 추출효율을 보였다.

핵심용어 : 드라이 도크, 유기주석화합물, 선박세척폐수, 용매추출, 교반강도

Abstract : A lab-scale fundamental study to develop the solvent extraction process of ship wash wastewater containing TBT was carried out. For various solvents, including diesels for car and ship, bunker B, thinner, toluene, and ether, the extraction efficiencies of TBT from synthetic ship wash wastewater were compared. The effect of extraction conditions, such as solvent amount, time and intensity of agitation, and pH, on the extraction efficiency of TBT was evaluated. Diesel for ship showed better extraction efficiency of TBT than those of other tested solvents, and the proper amount of the extraction solvent for 1L of the wastewater was 10mL. When the agitation intensity was increased from 50rpm to 250rpm, the TBT remained in the wastewater after the extraction was decreased from around 120ppb to 2.8ppb. The remaining TBT in the wastewater was sharply decreased from 1hr of the extraction time, but was slightly increased again after 5hrs of the extraction time. The efficiency of TBT extraction was good in the weak acid range of pH, but was not significant as much as the others.

Key words : Dry dock, TBT(Tributyltin), Ship wash wastewater, Solvent extraction, Agitation intensity

1. 서 론

TBT(tributyltin) 와 TPT(triphenyltin) 등의 유기주석화합물(organotin compounds)은 선박의 표면이나 어망, 어구 등에 방부부착방지에 효과적임이 밝혀지면서 1970년대 부터 방오도료(anti-fouling paint)의 첨가제로서 널리 사용되어 왔다(Benitez *et al*, 1985). 그러나, 1970년대 말경에 영국과 프랑스에서 발생한 참굴의 패각기형과 개체군의 감소 그리고 굴양식업의 황폐화 등이 TBT의 독성에 기인함이 밝혀지면서 국제협약 등을 통하여 점차적으로 유기주석화합물의 사용을 규제하고 있는 실정이다(Alzieu, 1986). 우리나라에서는 2003년 1월 1일부터 TBT 방오도료의 사용을 전면 금지하였고, 오는 2008년 1월 1일 부터는 선박 등의 TBT 방오도료의 잔존가

지 금지하기로 하여 수리조선소에서 발생하는 방오페인트 함유 폐기물 및 세척수 처리처분이 시급한 실정이다. 수리조선소의 경우 선체 외벽을 세척하고 모래 등의 연마재를 고압으로 분사하여 산화철 등의 이물질과 페인트를 박리하고 가공한 뒤 새롭게 도장하는 드라이도크 작업시 방오도료를 함유한 폐기물과 유독 세척폐수가 다량발생하게 된다. 방오도료 함유 폐기물은 연마재와 페인트가 혼합된 물질로서 현재 '유해화학물질 관리법'에 의해 지정폐기물로 분류하고 있으며, 대부분의 국내 수리조선소에서는 위탁처리업체를 통하여 처리하고 있는 실정이다. 세척폐수는 주로 염분 및 오염물질과 부착 해양생물을 제거하기 위한 세척단계에서 발생한다. 세척폐수는 고농도의 유독성 용존 TBT 및 미분말 페인트성분이 함유되어 있으나, 국내에서는 아직까지 특별한 규제 없이 바다로

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

직접 방류되고 있다. 수리조선소에서 발생하는 세척폐수에 함유되어있는 TBT 농도는 일반적으로 약 1~4ppm 정도로서, 이 값은 활성슬러지 공정의 미생물을 사멸시킬 만큼 독성이 큰 농도로 알려지고 있다(Abbott et al, 2000; Argamen et al, 1984). 유기주석화합물은 해양생물에 다양한 독성을 일으키기도 하지만, 복족류에서 주로 발생하는 임포섹스(Imposex) 현상은 매우 극미량에서도 발생되는 것으로 잘 알려져 있으며, 유럽 좁쌀무늬고둥류인 *Nucella Lapillus*의 경우 0.5ng Sn/L 미만에서 임포섹스가 발생되며, *Thais Clavigera*(대수리)는 1ng Sn/L 미만에서 독성을 일으키는 것으로 알려지고 있다(Bryan et al., 1987; Horiguchi et al., 1994). 구미 선진국에서는 응집, 흡착, 생물학적 처리공정 등을 이용한 세척폐수 내 TBT 제거를 위한 연구가 최근에 수행된 것으로 알려지고 있으나, 국내에서 수행된 연구는 거의 전무한 실정이다(Abbott et al, 2002).

본 연구에서는 수리 조선소에서 드라이 도크 작업시 발생하는 TBT 함유 선박 세척폐수의 용매추출처리기술개발을 위한 기초연구로서 추출효율에 대한 추출용매 종류, 추출용매량, 교반강도, 교반시간 및 pH 등에 의한 영향을 비교평가 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 추출 용매 및 시료

본 연구에서는 신나, 자동차용 경유, 선박용 경유, 병커 B유, 톨루엔 및 에테르 등을 추출용매로 사용하였다. TBT 추출실험에 사용된 폐수시료는 TBT 함량이 4ppm인 합성 선박세척 폐수로서 TBT 표준시약 ($C_{12}H_{27}ClSn$; Tributylzin-chloride)을 이용하여 제조하였다. 본 연구에서 사용된 용매들과 합성 폐수 제조에 이용된 TBT 시약에 대한 물리화학적 특성은 Table 1에 나타내었다.

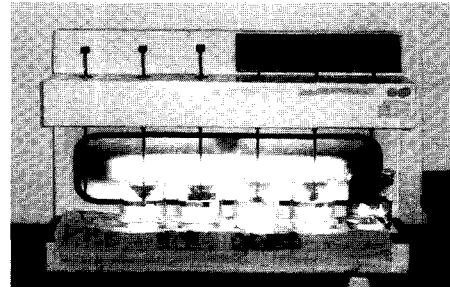
Table 1 Characteristics of solvents for TBT extraction

Divisions	S.G	Flash point (°C)	Kinematic viscosity (cSt)	Sulfur compounds (%)	Initial boiling point (°C)	Melting point (°C)
Thinner	0.85	35.0	.	.		
Diesel for car	0.87	over 40	1.4~3.0	under 0.1		
Diesel for ship	0.876	over 60	under 5.3	under 1.3		
Bunker B	0.991	over 66	under 180	under 4.0		
Toluene	0.871	5	.	free	111	-95
Ether	0.73	45	.	.	35	-117
Tributylzin-chloride	1.2	112		M.W.=325.48 Purity=90%		

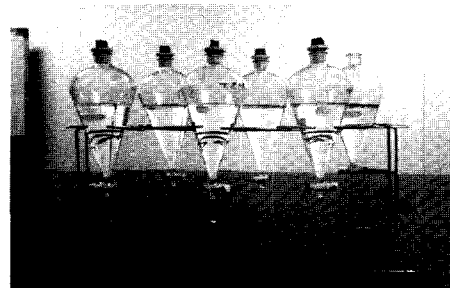
2.2 실험장치 및 방법

TBT 추출실험은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 Jar tester와 분액깔대기를 이용하여 수행하였다. 합성 선박세척폐수 1L를

Fig.1(a)와 같이 1.5L용기에 주입하고 정해진 양의 추출용매를 주입한 후 추출이 효율적으로 이루어지도록 rpm 조절이 가능한 Jar-test 장치에서 일정시간동안 교반하였으며, Fig.1(b)와 같이 분액깔대기를 이용하여 처리수와 추출용매를 분리하였다. 추출실험에 사용된 실험조건은 Table 2와 같다.



(a)



(b)

Fig. 1 Solvent extraction of organotin from ship wash wastewater: (a) Extraction of TBT from ship wash wastewater in jar-tester, (b) Separation of solvent from the treated water using distribution funnel after the extraction.

2.2.1 추출용매종류에 따른 용존 TBT 추출효율

추출용매에 따른 용존 TBT의 분리효율은 신나, 자동차용 및 선박용 경유, 병커B유, 톨루엔, 에테르 등 6종의 용매에 대하여 평가하였다. 실험을 위하여 합성 세척폐수 1L에 각각의 추출용매 4mL 및 8mL를 주입한 후 Jar tester를 이용하여 270rpm으로 30분 교반한 후 분액 깔대기에서 세척수와 용매를 분리하였다. 모든 실험은 2중(duplicate)으로 실시하였다.

2.2.2 추출용매량에 따른 용존 TBT 추출효율

추출 용매로는 신나, 경유(선박용), 병커B유를 사용하였다. 합성 세척폐수 1L에 0.5, 2, 5, 10, 15 및 20mL의 용매를 주입한 후 Jar-test 장치를 이용하여 270rpm으로 1시간동안 추출하였다.

2.2.3 용매추출에 대한 추출시간과 교반강도의 영향

추출시간과 교반강도에 따른 추출효율을 평가하기 위한 실험에서는 추출용매로 신나, 선박용 경유 및 병커 B유를 선정하고 합성 선박세척폐수 1L에 8mL를 주입하였다. 추출시간에 따른 영향을 평가하기 위하여 추출시간을 1, 2, 5 및 10hr

Table 2 Experimental conditions for solvent extraction of TBT wastewater

Extraction condition	Extracting solvent	Extracting time (hr)	Agitation intensity (rpm)	Amount of extracting solvent(mL)	pH
	Thinners	0.5			0.5
Diesel for car	1	50	2	5	5
Diesel for ship	2	100	5	6	6
Bunker B	5	150	10	7	7
Toluen	10	200	15	8	8
Ether		250	20		
Mixing rate (rpm)	270	270	.	270	270
Solvent amount(mL)	8	8	8	.	8
Mixing time(hr)	0.5	.	1	1	1

으로 변화시켜 추출효율을 평가하였다. 추출효율에 대한 교반 강도의 영향은 임펠러의 회전속도를 50, 100, 150, 200 및 250rpm으로 각각 변화시켜 평가하였다.

2.2.4 용매추출에 대한 pH의 영향

TBT 추출효율에 대한 pH의 영향은 합성폐수의 pH를 0.1M H₂SO₄ 용액과 0.1M NaHCO₃를 이용하여 pH 4, 5, 6, 7 및 8로 조절 후 평가하였다. 실험에 이용된 용매는 합성폐수 1L에 선박용 경우 8mL였으며, 추출시간 및 교반강도는 각각 1hr 및 270rpm이었다.

2.3 분석방법

pH는 pH meter(Orion 370)로 측정하였으며, TBT는 Fig. 2와 같이 전처리 후 ICP atomic emission spectrometer(IRIS, Thermo Jarrell Ash, USA) 또는 ICP mass spectrometer (ELAN 6100, Perkin Elmer, USA)를 이용하여 총 주석을 분석하여 TBT로 환산하였다.

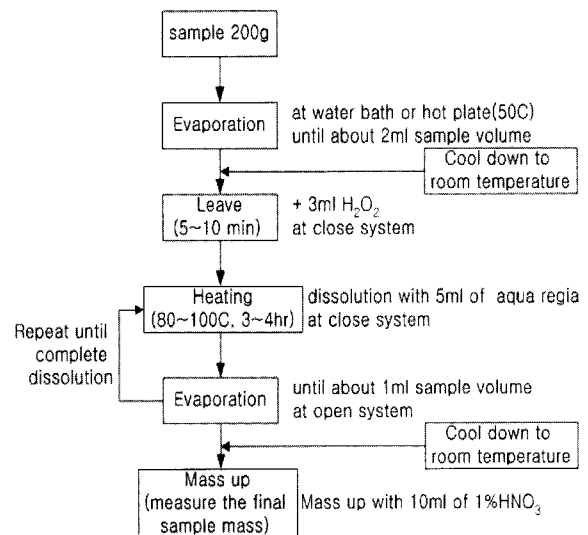


Fig. 2 Outline of the sample pre-treatment procedure

3. 결과 및 고찰

3.1 용매의 종류에 따른 TBT 추출효율

Fig. 3에서는 추출용매의 종류별로 추출 후 잔존하는 TBT 농도를 이용하여 TBT 추출효율을 비교하고 있다. 추출처리 후 시료 내 잔존 TBT 농도는 추출용매로 신나, 톨루엔 및 에테르를 사용하였을 때 약 964.7~556.6ppb로 높은 값을 보였으나, 선박용 경우 및 병커 B유를 용매로 사용하였을 경우 130.6~56.5ppb로 추출용매에 따라 큰 차이를 보였다. 이 결과는 Table 1에서 보는 바와 같이 신나, 톨루엔 및 에테르의 경우 경유와 병커 B유에 비해 비중과 인화점이 낮기 때문에 추출하는 동안 상대적으로 많은 양이 대기 중으로 휘발하였기 때문으로 평가된다.

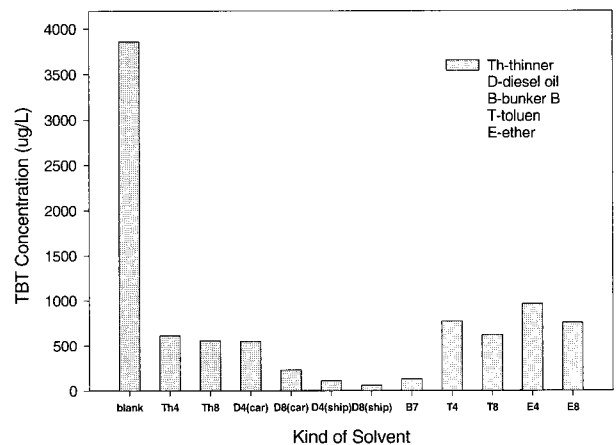


Fig. 3 TBT concentration remained in the extracted synthetic wastewater at various kinds of solvent

추출을 목적으로 제 3의 용매를 수용액에 혼합할 때, 물속에 용해된 용질은 두 용매에 대한 용해도에 따라 분배되는데 이때 각 상에서의 용질의 농도비를 분배계수(distribution coefficient, K)라 한다(Sawyer, et al., 1994). 문헌에서 보고된 TBT에 대한 옥타놀-물 분배계수(octanol-water partition coefficient, K_{ow}) 값은 약 3.3이다. 이것은 TBT는 물에 비해 소수성을 띠는 지질층에 약 천배 이상 농축 가능함을 나타낸다(Thompson, 1985). 본 실험에 사용된 추출용매들에 대해 측정된 분배계수는 Table 3에 정리하였다. 추출효율이 상대적으로 높은 선박용 경유와 벙커 B유의 분배계수는 각각 약 1.84, 1.47로 신나, 톨루엔 및 에테르 등의 0.63~0.79에 비해 높게 평가 되었다.

Table 3 Partition coefficients for various extraction solvent

Item	C_w ($\mu\text{g}/\ell$)	K_{ow}	$\log K_{ow}$
Thinner	556.7	6.2	0.79
Diesel for car	230.4	16.4	1.21
Diesel for ship	56.5	69.8	1.84
Bunker B	130.6	29.6	1.47
Toluene	620.6	5.4	0.73
Ether	755.5	4.3	0.63

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_w}, C_o: \text{concentration of stute in the solvent}$$

$$C_w: \text{concentration of stute in the water}$$

3.2 추출시간과 교반강도

추출 실험을 시작한 후 1시간 이내에 추출반응이 급격하게 진행되었으며, 처리수내 잔존 TBT 농도는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 용매로 신나를 사용하였을 때 약 1.02ppb, 벙커 B유에서는 0.91ppb, 선박용 경유에서는 0.5ppb로 각각 감소하였다. 교반시간이 5시간까지 증가하였을 때 잔존 TBT는 3 용매에서 모두 소폭 감소하였으나, 교반시간 10시간에서는 잔존 TBT 농도가 다시 증가하는 것으로 나타났다. 이는 용매의 성질중 하나인 휘발성에 기인되어 용매 속에 존재하던 TBT가 용매가 휘발되면서 물속으로 재용해 되었기 때문으로 사료된다.

TBT의 추출효율은 교반강도가 50rpm에서 점차 증가함에 따라 증가하였으며, 교반강도 250rpm에서 잔존 TBT농도가 약 2.8ppb로 크게 감소하였다 (Fig. 5). 이 결과는 추출효율이 교반강도에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 나타내는 것이다. 추출효율에 대한 교반강도의 영향은 주로 비중 등의 추출용매의 물리화학적 특성에 기인한 결과로 평가되었다. 실험 당시 50rpm의 낮은 교반강도에서는 추출용매가 합성폐수에 골고루 분산되지 않고 상부표면에만 머물러 시료와 섞임이 불완전함이 육안으로 관찰되었다. 이 결과는 추출용매와 용존 TBT와의 효율적 접촉이 TBT의 추출속도 및 추출효율에 영향을 미치는 중요한 운전인자임을 나타낸다.

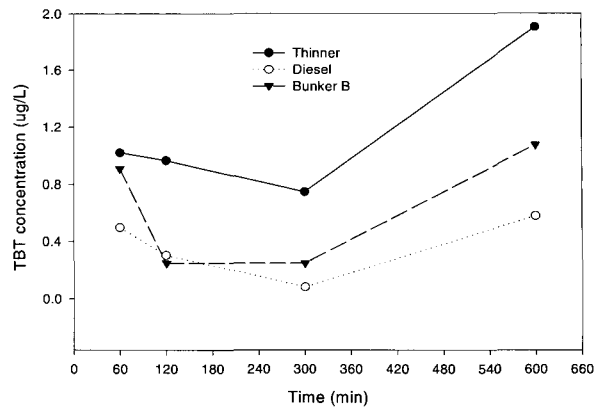


Fig. 4 TBT concentration remained in the extracted wastewater according to the extraction time

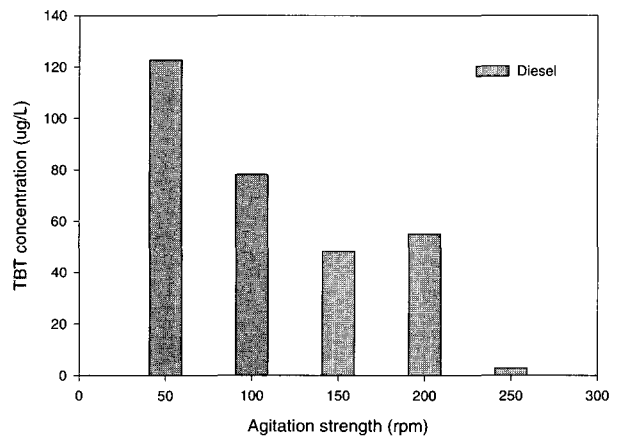


Fig. 5 TBT concentration remained in the extracted wastewater at various agitation intensity

3.3 적정 추출용매량과 pH의 영향

세척폐수 용매추출 시 추출 용매량과 세척폐수의 pH에 따른 추출효율을 Fig. 6 및 Fig. 7에서 각각 보여주고 있다. 용매추출 후 처리수내의 잔존 TBT 농도는 용매 주입량이 0.5mL에서 10mL 까지 증가하였을 때 크게 감소하였으나, 10mL 이상의 용매 주입량에서는 큰 차이를 보이지 않았다.

용매추출에서 용액의 pH는 일반적으로 착물의 형성정도와 형태에 영향을 주어 추출효율의 영향인자로 보고되고 있다. 본 실험에서 추출효율에 대한 pH의 영향은 뚜렷하지 않았으나, pH 6-7의 약산성 조건에서 분리효율이 다소 높은 것으로 평가되었다(Fig. 7, Table 4). 유기주석화합물의 수중 용해도는 염도(salinity)가 낮을수록, pH가 높을수록 낮은 것으로 문헌에서 보고하고 있으며, 생물농축시에는 pH가 증가할수록 분리계수(Octanol-water partition coefficient)가 증가하는 것으로 보고하였다(Inaba et al., 1995; Shim, 2000). 본 연구에서 강산성조건에서 낮은 추출효율은 낮은 pH에서 유기주석화합물의 높은 용해도 때문으로 평가되었다(Inaba et al., 1995).

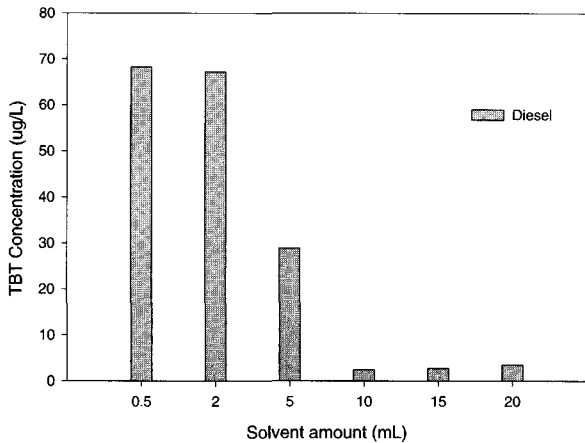


Fig. 6 TBT concentration remained in the extracted wash wastewater according to solvent amount

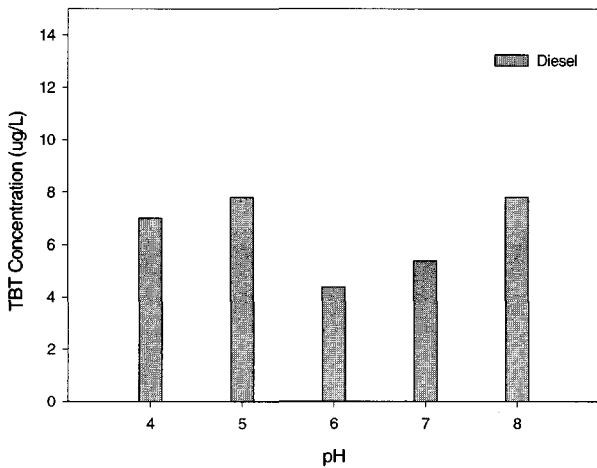


Fig. 7 TBT concentration remained in wash wastewater at various pH

Table 4 Partition coefficients according to various pH

pH	C_w ($\mu\text{g}/\ell$)	K_{ow}	$\log K_{ow}$
4	7.2	554.6	2.74
5	7.9	505.3	2.70
6	4.2	951.4	2.98
7	5.4	739.7	2.87
8	7.8	511.8	2.71

$$K_{ow} = \frac{C_s}{C_w}, \quad C_s: \text{concentration of stute in the solvent}$$

$$C_w: \text{concentration of stute in the water}$$

4. 결 론

수리조선소에서 발생하는 TBT 함유 선박세척폐수의 용매 추출 처리기술을 개발하기 위한 기초연구로서 인공 선박세척

폐수를 이용하여 여러 가지 용매들의 TBT 추출효율을 비교하였으며, 추출효율에 대한 추출용매의 양 및 교반시간, 강도, pH 등의 추출조건의 영향을 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 선박용 경유는 신나, 벙커B 등에 비해 상대적으로 우수한 TBT 추출효율을 보였으며, 적정 추출용매 주입량은 선박 세척폐수 1L 당 용매 10mL로 평가되었다.
- 2) TBT의 추출속도 및 효율은 교반강도에 의해 크게 영향을 받았으며, 임펠러의 교반속도 250rpm에서 1시간 추출에 의해 처리수의 TBT 농도는 2.8ppb까지 감소하였다.
- 3) TBT의 추출반응은 추출 1시간 이내에 급격하게 진행되었으며, 적정 추출시간은 1-5시간으로 평가되었다.
- 4) 추출효율에 대한 pH의 영향은 크지 않았으나, pH 6-7의 약산성영역에서 양호한 추출효율을 보였다.

후 기

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

참 고 문 헌

- [1] 해양수산부(1998), TBT 오염실태 조사 및 대책수립 연구.
- [2] 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, pp.5-19.
- [3] 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.
- [4] Argamen, Y., Hucks, C.E. and Shelby, S.E.(1984), The effects of organotin on the activated sludge process, Water Res., 18(5), pp.535-542.
- [5] Benitez, J. C., Giudice, C.A. and Rascio, V.J.(1985), Bioactivity of antifouling paints based organotin toxicants, J. Chem. Tech. Biotechnology, 35A, pp.387-394.
- [6] Bryan, G.W., Gibbs, P.E., Burt, G.R. and Hummerstone, L.G.(1987), The effects of tributyltin(TBT) accumulation on adult Dog-whelks, Nucella lapillus: Long-term field and laboratory experiments, J. Mar. Biol. ass. 67, pp. 525-544.
- [7] Horiguchi, T.H., Shirashi, M., Yamazaki, s. and Morita, M.(1994) Imposex and organotin compounds in *Thais clavigera* and *T. bronni* in Japan, J. Mar. Biol. Ass., 74, pp. 651-669.

- [8] Inaba, K., Shiraishi, H. and Soma, Y.(1995), Effects of salinity, pH and Temperature on Aqueous Solubility of Four Organotin Compounds, *Wat. Res.*, 29(5), pp. 1415-1417.
- [9] Shim, W.J.(2000), A study on environmental chemistry and toxicology of organotins in the marine environment of korea, Ph D Thesis, Dept. of Oceanography, SNU.
- [10] Sawyer, C.N., McCarty, P.L. and Parkin, G.F.(2003), *Chemistry for environmental engineering and science, fifth edition.*
- [11] Thompson, J. A., Sheffer, M.G., Pierce, R.C.(1985), Organotin compounds in the aquatic environment: Scientific criteria for assessing their effects on environmental quality, National Res. Council Canada, pp. 284.

원고접수일 : 2003년 9월 30일

원고채택일 : 2004년 3월 17일