

논 단

무독성 방오페인트용 충전제 제조를 위한 히토류 광물의 응용 연구

전 호 석 · 김 완 태 · 김 병 곤 · 이 영 호

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

해양산업의 발달과 더불어 선박이나 해양구조물의 급격한 증가로 이들의 보호 및 해양오염 방지를 위한 친환경 방오페인트 제조기술 개발이 시급한 실정이다. 방오페인트란 선박이나 해양 구조물의 부식방지와 패각 및 해초류 등 해양생물의 부착 및 성장을 억제하여 선박이나 해양 구조물을 보호하고, 이동 중인 선박의 속도 저항을 줄여 에너지를 절감하기 위해 사용하는 특수 페인트이다. 우리나라는 세계 최대 선박 제조 및 해양산업의 대국으로 해양 산업이 차지하는 비중이 매우 크다. 2004년 기준 선박 수주량이 일본의 두 배인 2,000만 톤에 달해 한 해 동안 약 10만 톤 이상의 방오페인트를 사용하였다. 이러한 방오페인트는 2차 세계대전 당시 군함이나 선박에 해양생물이 달라붙어 속도를 줄이거나 에너지 소비가 증가하는 것을 방지할 목적으로 사용하였으며, 최근에는 선박뿐만 아니라 대형 해양 구조물의 증가로 이들의 보호를 위해서도 다량으로 사용되고 있다. 이러한 목적으로 개발된 방오페인트의 경우 최근 다양한 기능의 방오력을 가진 페인트가 개발되었지만, 기존에 사용하였던 강한 독성의 TBT(Tributyltin)계 방오페인트를 충족할만한 대체물의 개발이 이루어 지지 않아 여전히 많은 양의 TBT계 방

오페인트가 불법으로 사용되고 있다.

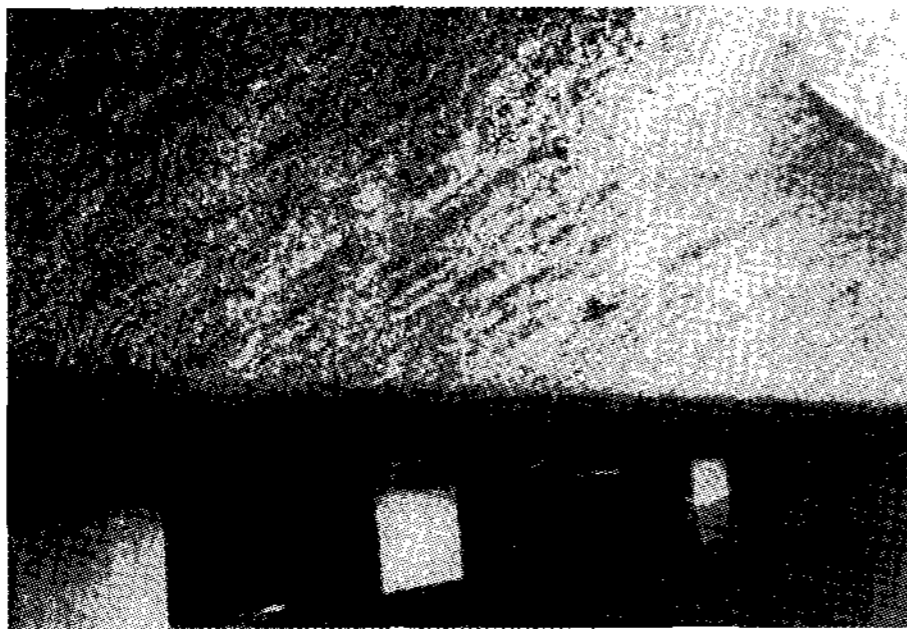
유기주석 화합물을 주성분으로 하고 있는 TBT계 방오페인트는 PVC 안정제, 각종 플라스틱 첨가제, 산업용 촉매, 살충제, 목재 방부제 등으로 사용되고 있는 강한 독성물질로, 이들의 기능을 이용하여 해양미생물의 부착 및 성장을 억제하는 방오력을 갖게 된다. 그러나 TBT계 방오페인트의 사용에 의해 해양환경이 심하게 오염되고 있는 실정이다. 특히, TBT계 방오페인트의 장기 사용에 의해 최근 연근해 어장의 황폐화는 물론, 강한 독성 때문에 생태계 교란현상을 일으켜 어패류의 폐사 및 성장억제와 해양생물의 생식기가 바뀌는 임포섹스 현상 등이 일어나 인간의 건강을 위협하는 단계에까지 이르렀다. 따라서 이를 해결하기 위해 미국, 독일, 영국, 노르웨이, 일본 등 해양 선진국을 중심으로 무독성 방오페인트를 제조하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있으나, 아직까지 성능과 경제성에 있어서 TBT계 방오페인트를 대체할 수 있는 기술개발이 미비한 상태이다.

유조선과 컨테이너 운반선 그리고 유람선이나 대형 해양 구조물 등에 방오페인트를 사용하는 이유는, 그림 1에서와 같이 부식방지와 해초, 패각의 부착 및 성장을 억제하기 위해서인데,

시간이 지나면 방오 기능을 갖는 독성물질이 천천히 바다로 유입되어 방오력이 떨어지기 때문에 해초 및 패각류 등이 부착되어 구조물의 부식을 촉진시키게 되고 항해 중인 배의 이동에 큰 저항을 주어 구조물의 수명을 단축시키고 항해 중인 선박의 에너지 소비를 증가시키는 원인이 된다. 뿐만 아니라 선박이나 해양 구조물의 경우 시간이 지나 방오페인트의 기능이 다하면 페인트를 벗기고 다시 칠하게 되는데, 현재 우리나라는 선박폐수의 처리규제가 없어 전량의 독성물질이 바다로 유입되고 있는 실정이다. 이와 같이 바다로 유입된 방오페인트는 해수 중 TBT의 함량을 높여 해양생태계를 파괴하고 있다. TBT의 독성은 해수 중 함량이 0.1ppb 이상만 되어도 해양 생물의 성장억제 및 치사를 일으키므로 심각한 문제로 대두되고 있어, 각 나라에서는 표 1과 같이 이들의 사용을 강하게 규제하고

있다. 따라서 국제해사기관(IMO)에서는 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 2001년 10월 1일 런던에서 개최된 회의에서 유해물질을 많이 함유하고 있는 TBT계 방오페인트의 사용을 2004년부터 금지하고 2008년까지는 잔존량도 규제한다는 법을 규정하였다. 따라서 선박 생산량이 세계 1위이고 많은 해양 구조물을 보유하고 있는 우리나라는 이를 대체할 수 있는 물질 개발이 이루어지지 않는다면, 향후 많은 비용지출은 물론 산업에 미치는 영향이 매우 크기 때문에 이에 대한 기술개발이 시급한 실정이다.

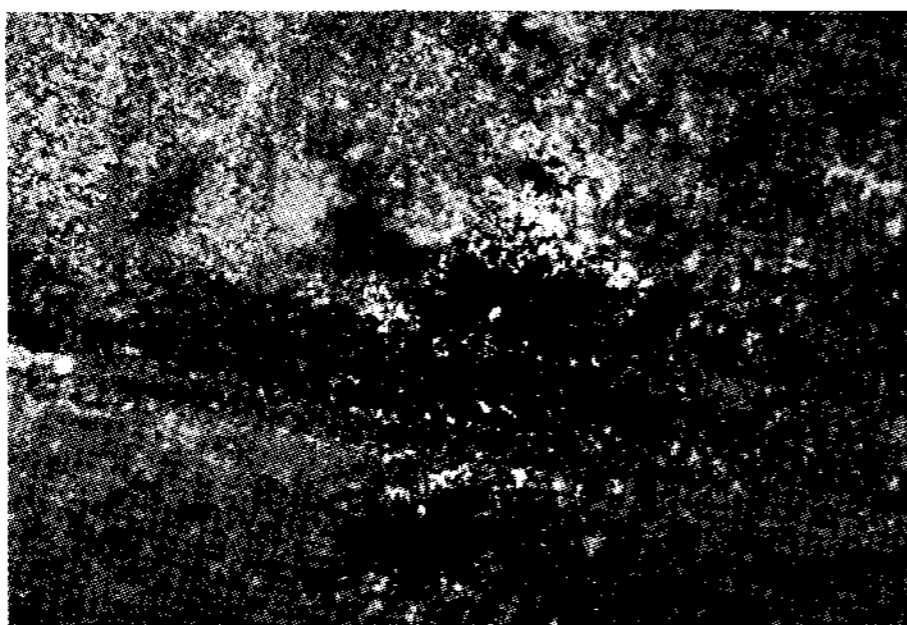
방오페인트의 문제점을 해결하기 위해 미국, 독일, 노르웨이 등 유럽 여러 나라에서는 독성을 줄일 수 있는 Frescalin, Self-Polishing과 같은 고분자 물질을 이용한 방오페인트를 개발하였지만 가격이 높고 패각 성장 억제의 효과가 낮아 여전히 해결해야 할 문제를 안고 있다. 또



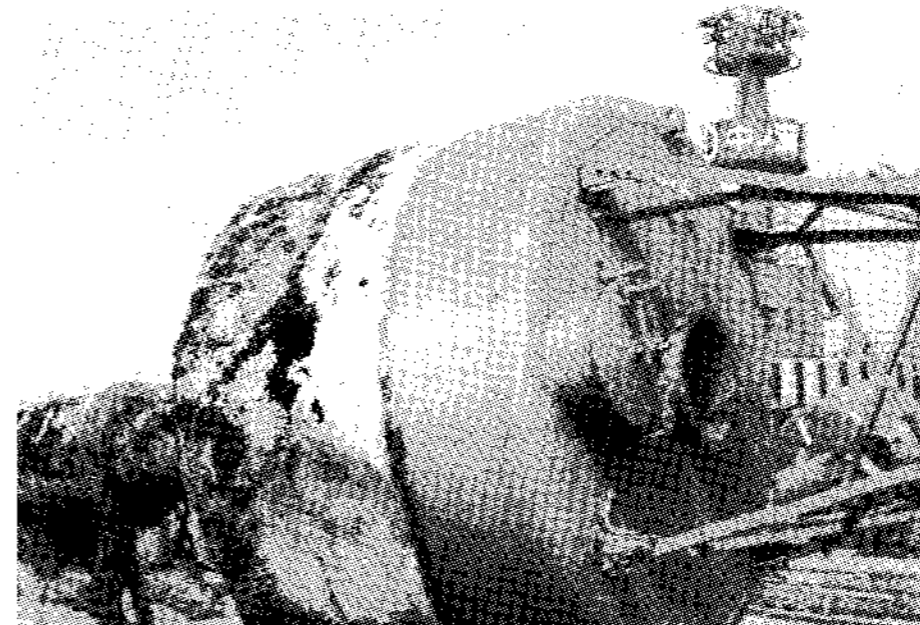
선박표면에 부착된 패각



선박에 부착 성장하는 해조류



선박 표면의 부식



해양구조물의 부식

그림 1. 선박 및 해양구조물에 부착된 패각 및 해조류.

한 이들 방오페인트는 시간이 지나면서 페인트가 스스로 벗겨져 방오력을 갖기 때문에 해양오염을 일으킬 수 있는 문제를 여전히 갖고 있다. 영국에서는 음이온 방출량이 많은 전기석을 이용한 Marine-Alpha라는 방오페인트를 제조하였지만 전기석이 음이온을 방출할 수 있는 기간이 짧아 방오페인트로서의 큰 기능을 하지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 음이온을 방출하는 천연 원료 광물을 이용하여 방오 시간을 크게 연장할 수 있는 기술을 개발하여, 독성이 강한 TBT계 방오페인트를 대체할 수 있는 무독성 방오페인트용 충전제를 개발하는데 있다. 일부 천연광물의 경우 강한 음이온을 방출하는데, 음이온의 경우 해양에 서식하는 미생물과 동일한 이온방출의 효과를 갖고 있어 이를 이용하여 해양 미생물이 선박이나 해양 구조물에 부착하지 못하도록 하는 것이다. 이 분야에 대한 연구는 최근 일본에서 시작되었으나, 천연광물을 이용하여 개발된 무독성 방오페인트용 충전제의 경우 아직 가격이 높고 체계적인 이론정립이 되어있지 않아 꾸준한 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것으로 생각된다. 특히, 일본에서 개발 중인 방오페인트는 천연 원료광물들을 단지 혼합하였기 때문

에 방오 기간을 연장하는데 한계가 있을 것으로 생각된다. 본 연구에서는 음이온의 방출에 효과가 있는 광물과 이들 광물이 음이온을 장기간 방출할 수 있도록 에너지를 지원하는 광물 그리고 미생물의 번식억제에 효과적인 원료광물을 적절히 혼합하여 기계적 합성에 의해 방오력을 증진시킬 수 있는 충전제를 제조하고자 하였다.

국내외 기술개발 동향

국내 기술개발

금강고려화학(KCC)에서 선박이나 해양 구조물에 페인트를 칠하면 스스로 페인트가 조금씩 벗겨지는 셀프폴리싱(self polishing) 기능을 갖은 도료를 개발하여 일부 사용하고 있는 것으로 보도가 되었으나, 기존의 방오페인트에 비해 효능이 크게 뒤떨어져 실제 홍보에만 그친 것으로 알려져 있다. 이러한 셀프폴리싱(self polishing) 도료의 경우 시간 경과에 따라 페인트 자체를 벗겨지게 하여 미생물의 부착 및 성장을 억제 하는 기능을 갖고 있기 때문에 해양 오염을 증가시키는 문제점을 갖고 있다. 또한 국내에 있는 많은

표 1. 국가별 TBT 사용 규제현황

국 가	시작년도	규제사항
프 랑 스	1982	선체길이 25m 이하 선박과 0.4% 이상의 TBT 함유페인트 사용금지
영 국	1986	총주석의 농도 7.5% 이상 공중합체 페인트와 2.5% 이상인 기존 페인트의 도매 및 공급중지
캐 나 다	1987	선체길이 25m 이상 선박 TBT 사용금지, 주석용출량 1일 4 μ g/cm ² 이하
아일랜드	1987	선박과 수중구조물에 TBT 사용금지
미 국	1989	선체길이 25m 이상 선박 TBT 사용금지, 주석용출량 1일 4 μ g/cm ² 이하
노르웨이	1989	선체길이 25m 이하의 선박과 그물에 TBT 사용금지
일 본	1990	선체길이 25m 이하의 선박에 TBTO 사용 및 생산, 수입금지
덴 마 크	1991	선체길이 25m 이하의 선박에 TBT 사용금지
호 주	1991	일부 주에서 선체 길이 25m 이하의 선박에 TBT 사용금지
스 위 스	1991	담수에서 TBT 사용 전면 금지
독 일	1991	담수에서 TBT 사용 전면 금지

페인트 회사에서 방오도료를 생산하고 있으나 천연광물의 음이온 방출효과를 이용한 무독성 도료제조 연구는 전무한 상태로, 대부분 TBT계 방오페인트 제조연구와 고분자 물질로 제조된 셀프폴리싱계 방오페인트에 대한 연구만 이루어져 있어, 해양오염 및 기타 방오페인트 사용에 의해 발생될 수 있는 환경문제에 직면해 있다.

가격이나 효과 면에서 우수한 친환경적인 대체 페인트의 개발은 전 세계 조선 시장의 수주능력 40% 이상을 차지하는 조선대국으로서의 기술 우위를 입증하고, 잡는 어업에서 양식어업으로 어업 선진화를 추진하고 있는 국내 수산업의 발전과 국내 해운업의 세계 경쟁력 확보에 필수 요소라 할 수 있다. 그러나 우리나라의 경우 친환경적인 대체페인트 개발의 심각성과 큰 시장성을 인식하지 못해 미국, 일본, 독일 등의 선진국에 비해 기술개발이 뒤떨어져 있는 실정이다.

국외 기술개발

세계 방오페인트 시장의 약 32%를 차지하고 있는 IP를 선두로 Lotun, Hempel 등 유럽업체와 쉘코크, 간사이, 니폰 페인트 등 일본 업체가 세계적 방오페인트 메이커로 대체페인트를 시판과 동시에 차세대 페인트의 개발에 앞장서고 있다. 미국의 경우는 Rohm-Itaas사와 Olin사에서 방오페인트 개발을 진행 중에 있다. 이밖에 중국, 싱가포르 등 여러 나라에서 무독성 방오페인트 제조에 많은 연구를 진행 중에 있지만, 아직까지 가격이나 효과 면에서 우수한 기술의 개발이 미흡한 실정이다.

일본의 경우 1980년대에 들어와 해양오염의 새로운 주범이 유기주석 화합물인 TBT계 방오페인트임을 인식하여, 이를 탈피하기 위한 많은 연구를 수행하였다. 통상성과 운수성도 규제를 강화하면서 조선회사나 페인트 제조업계에서도 TBT계 방오페인트의 사용을 자숙하면서 새로

운 방오페인트를 개발하게 되었다. 선박 방오페인트 분야에서 국내 점유율 30%, 세계 시장의 15%를 차지하고 있는 일본 쉘코크 도료는 95년도에 시그랑프리 방오도료를 개발하여 지금까지 100척 이상의 선박에 실증실험을 수행하였다. 또한 일본 간사이 페인트는 고분자소재로만 방오페인트를 만들었는데, 이는 폐각류의 부착을 세제를 서서히 방출하여 제거하는 방식을 채택하여 방오능력은 뛰어나나 해양환경 오염을 일으키는 문제를 안고 있다. 그리고 미쓰비시 중공업은 도전도료를 개발하여 해양생물 부착방지기술(MAGPET)을 개발하여 지금까지 5척의 선박에 실증실험을 수행하였다. 일본의 작은 중소기업에서 희토류광물 및 기타 천연광물을 이용한 무독성 방오페인트용 물질을 개발하여 현장적용을 수행한 결과, 기존의 TBT 방오페인트보다 방오력이 뒤떨어지지 않으면서 독성이 낮은 기술을 개발하였다.

영국 롬앤드허드슨은 Sea-Mine211이란 방오제를 개발하였는데, 이 제품은 생분해성이기 때문에 해조류 및 폐각류가 부착되지 않는 특징을 갖고 있다. 선박 방오페인트로는 처음으로 클린턴 정부와 화학산업에 의해서 마련된 그린 케미스트리 챌린저 상을 수상하면서 주목 받았다. 영국, 노르웨이, 독일 등 조선선진국 및 해양대국에서 방오페인트용 재료개발을 위한 꾸준한 연구를 수행 중에 있지만, 대부분 고분자로 된 무독성 물질개발에 집중하고 있어, 본 연구에서 개발하려고 하는 희토류 광물을 이용한 신물질 개발은 이루어지지 않고 있다.

개발기술의 원리

그림 2는 본 연구에서 개발하려고 하는 무독성 방오페인트의 원리를 나타낸 것이다. 방오력은 천연 원료광물의 고유한 기능을 이용한 것으로, 페인트에서 음이온을 방사하여 유기물의 부

착을 방지하는 기술이다. Marine-Alpha의 경우 방오 기간이 1년 정도로 짧지만 본 연구에서 개발하고자 하는 방오페인트는 희토류 광물을 이용하여 충분한 에너지를 공급함으로써 방오 기간을 2년 이상 연장할 수 있는 기능을 가질 것으로 생각된다. 그림에서 보는 바와 같이 선박이나 해상구조물에 방오페인트를 칠하면 방오페인트로부터 음이온이 방출되어 바다에 부양되어 있는 미생물의 부착을 방지하게 되는 것이다. 즉, 바다에 서식하고 있는 미생물의 경우 대부분 미생물의 표면이 음의 하전 값을 띄기 때문에 방오페인트로부터 방출되는 음이온에 의해 반발되어 선박이나 해양 구조물에 부착이 이루어지지 않는 것이다. 그러나 무독성 방오페인트용 충전제의 제조과정에서 가장 크게 관심을 두어야 하는 것은 방오력과 방오 기간에 영향을 미칠 수 있는 기술개발이다. 즉, 방오페인트의 특성을 고려하여 적정 음이온 방출량을 조절할 수 있는 기술과 방오기간을 크게 연장할 수 있는 기술개발이 필요하다.

시료 및 실험방법

시료의 특성

천연광물을 이용한 무독성 방오페인트용 충전제 제조기술의 원리는, 앞에서 언급하였듯이 수중에서 전기석으로부터 발생하는 음이온이 해양 미생물의 부착을 방지하는 원리이다. 그러나 전기석의 경우 음이온 발생량이 적고 음이온 발생 기간이 짧기 때문에 이를 보완하기 위해 희토류 광물을 선정하였으며, 또한 기계적인 합성효율을 높이고 방오페인트용 충전제로의 기능을 높이기 위하여 석영과 견운모, 백토 등을 선정하여 이들의 배합을 적절히 조절하여 충전제를 개발하고자 하였다. 그림 3은 방오페인트용 충전제 제조를 위해 선정한 광물을 나타낸 것이다. 본 연구에 사용된 시료 중 방오페인트용 충전제 제조에 필수적인 전기석과 희토류 광물은 중국과 말레이시아 그리고 베트남으로부터 수입한 것으로, 광물감정 결과 전기석은 불순물로 석영

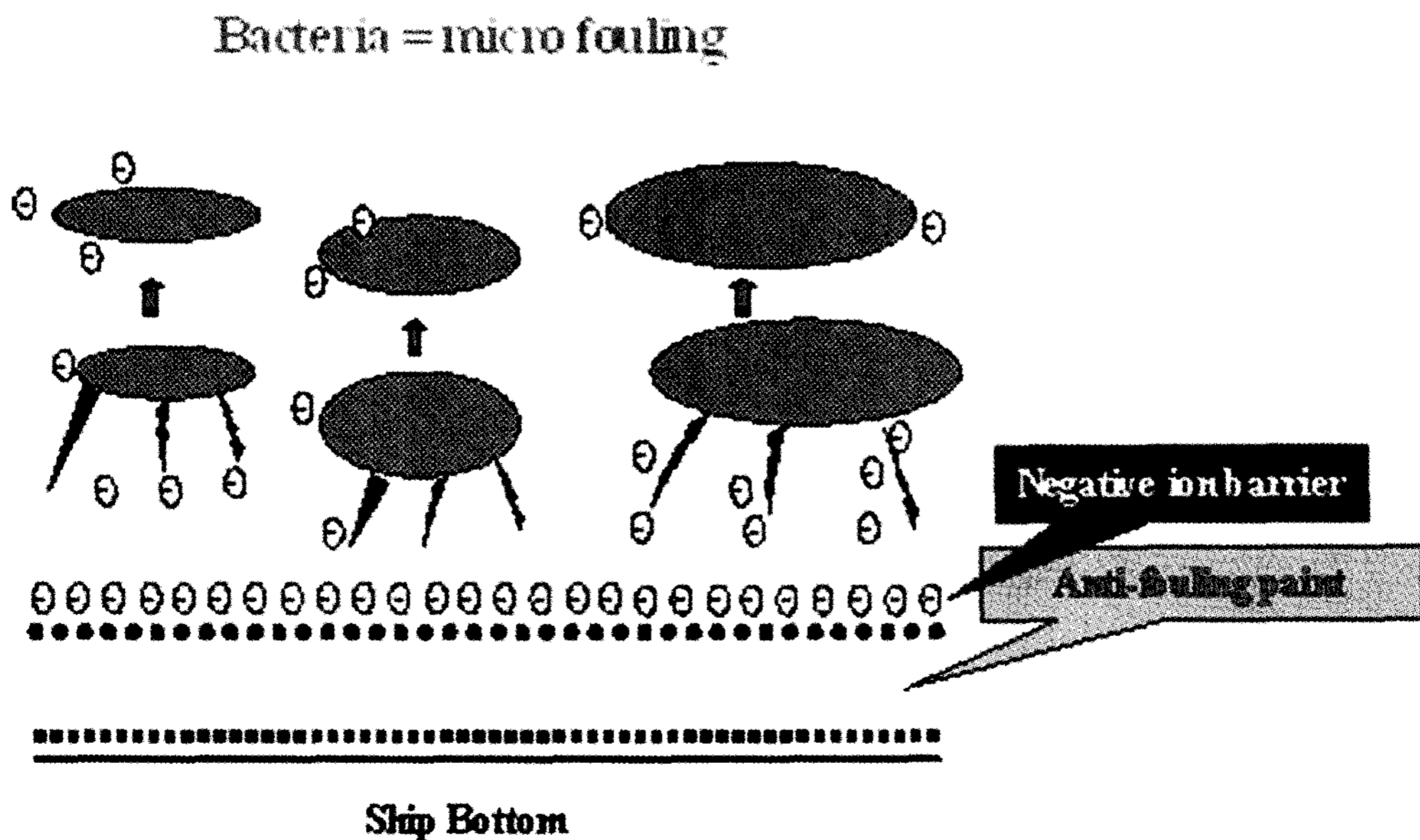


그림 2. 본 연구에서 개발 중인 방오페인트의 방오원리.

과 운모가 그리고 희토류광물은 주석, 침정석, 석영 등이 관찰되었지만 비교적 순도가 높았다. 그러나 희토류광물 종류에 따른 특성비교 실험을 위해 사용된 제노타임과 바스트나사이트는 불순물의 함량이 높아 정제기술 개발이 필요함을 알 수 있었다. 표 2와 표 3은 본 연구에 사용된 희토류 광물인 모나자이트와 전기석, 백토

그리고 견운모에 대한 화학분석 결과를 나타낸 것이다. 그리고 본 연구에 사용된 석영은 SiO₂ 98% 이상의 품위를 사용하였다. 천연 원료광물의 종류에 따른 다양한 혼합비 연구가 수행되었지만, 본 논문에서는 모나자이트와 전기석 그리고 석영의 배합비에 따른 무독성 방오페인트용 충전제 제조 연구결과를 나타내었다.

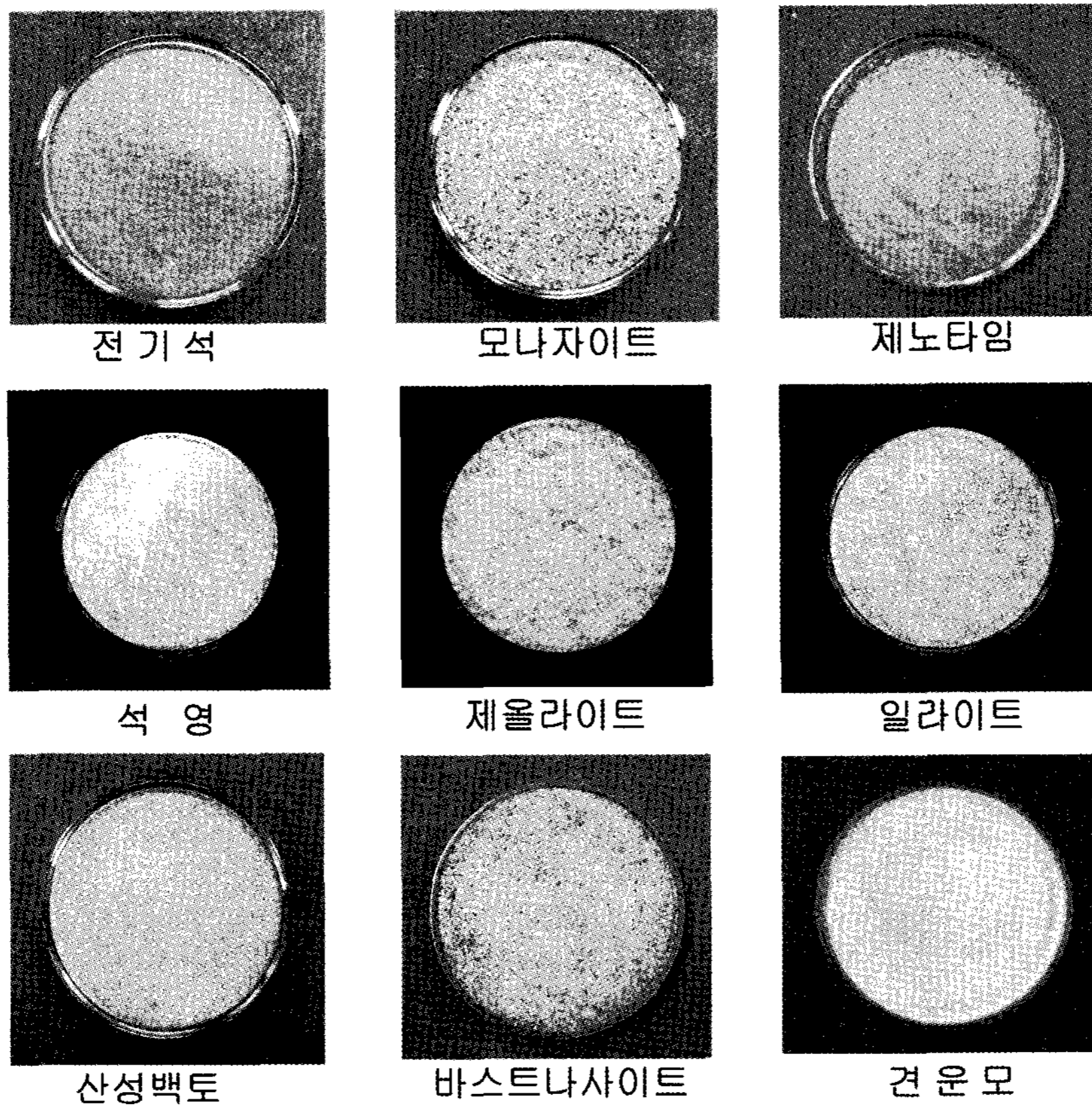


그림 3. 방오페인트용 충전제 제조를 위해 선정된 천연 원료광물.

표 2. 충전제 제조를 위해 사용된 희토류광물의 화학조성

(단위 : wt%)

Samples	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃
Monazite	25.18	9.63	9.99	3.11	1.52	0.02	0.83	0.09	0.39
Xenotime	2.59	2.60	4.95	1.46	1.49	0.10	1.15	0.02	0.10
Bastnasite	15.71	9.74	2.83	1.04	0.24	0.03	0.01	0.01	0.01

표 3. 충전제 제조를 위해 사용된 규산염광물의 화학조성

(단위 : wt%)

Samples	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	Ignition loss
Tourmaline	43.08	32.44	10.21	1.09	5.98	0.19	1.85	0.91	0.05	2.71
White clay	71.42	16.71	1.38	0.09	0.10	4.87	0.22	0.06	0.03	3.34
Sericite	59.72	17.71	6.32	0.78	2.11	4.43	0.86	0.61	0.07	7.11

실험방법

본 연구에서는 음이온 방출 근원광물인 전기석과 음이온 방출기간을 연장할 수 있는 즉, 에너지원을 공급하는 광물로 모나자이트를 선정하였다. 그리고 충전제의 기능과 물성향상을 위하여 석영, 산성백토 그리고 일라이트 등을 사용하였다. 시료의 종류 및 다양한 배합비로 제조된 시료는 기계적 합성 메카니즘 및 에너지 공급량이 다른 Planetary Mill과 Attrition Mill 그리고 Ball Mill을 이용하여 방오페인트용 충전제 제조특성 연구를 수행하였다. Planetary Mill은 강한 원심력을 이용한 실험으로, 자전하는 원통을 공전시키는 것에 의해 발생하는 강한 원심력으로 Ball을 운동시켜 분쇄 및 기계적 합성을 하기 때문에 기계적 합성에너지가 매우 크다. 본 연구에서는 알루미나 Ball을 사용하여 시료의 투입량을 20g 그리고 회전속도는 700rpm으로 하여 실험하였다. Attrition Mill은 Pin의 회전에 의한 전단력 및 충격에 의해 분쇄가 이루어지는 것으로, 3mm의 알루미나 볼을 사용하였고 Ball 장입량은 1kg, 시료투입량은 300g으로 하여 실험하였다. 그리고 Ball Mill을 사용한 기계적 합성연구는 개발기술의 우수성이 입증되면 대량처리 위한 실증화 자료 확보를 위한 방편으로 수행하였다. Ball Mill을 사용한 실험은 Ball 및 처리물질을 충전 한 Drum의 회전으로 분쇄 및 분산되는 것으로, Drum의 회전으로 Ball의 낙하 충격에 의해 분쇄가 이루어진다. Ball은 3, 5, 10mm의 알루미나

나 볼을 사용하였고, 볼 장입량과 시료투입량은 5kg과 1kg으로 하여 실험을 수행하였다.

실험결과 및 고찰

Planetary mill에 의한 무독성 충전제 제조

그림 4의 A는 모나자이트와 전기석 그리고 석영의 배합비를 다르게 하여 planetary mill의 wheel speed를 700rpm으로 한 실험조건에서 무독성 방오페인트용 충전제를 제조할 때, 기계적 합성시간이 충전제의 제조에 미치는 영향을 평가한 것이다. 실험결과 기계적 합성을 하지 않은 합성시간 0분 보다 기계적 합성을 하면 음이온 방출량이 크게 증가하는 것을 알 수 있으며, 또한 기계적 합성시간이 길어질수록 미미하기는 하지만 음이온 방출량이 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 기계적 합성에너지 총량이 음이온 방출량에 영향을 미치기 때문으로 생각된다.

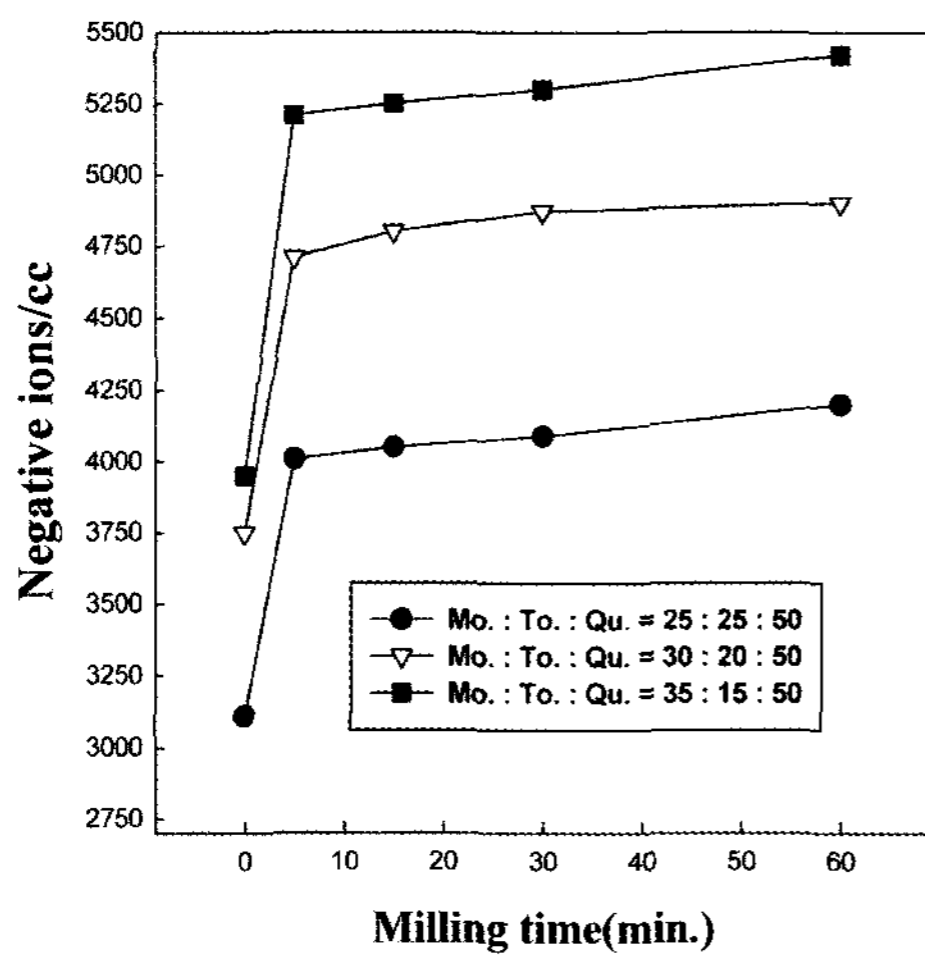
본 연구에서 모나자이트와 전기석 이외에 석영을 배합하여 기계적 합성 연구를 수행하였는데, 이는 기계적 합성 과정에서 모나자이트와 전기석의 결정수가 방출되어 충전제가 케이크화 되는 것을 방지하고 석영이 충전제의 기능을 강화 할 수 있는 가를 관찰하기 위해서이다. 배합비에 따른 연구결과 모나자이트의 배합비에 따라 제조된 음이온의 방출량이 크게 달라지는 것을 알 수 있다. 즉, 모나자이트의 배합비가 많을수록 음이온 방출량이 높는데 이는 모나자이트

가 음이온 방출량이 높은 에너지를 갖고 있기 때문이다.

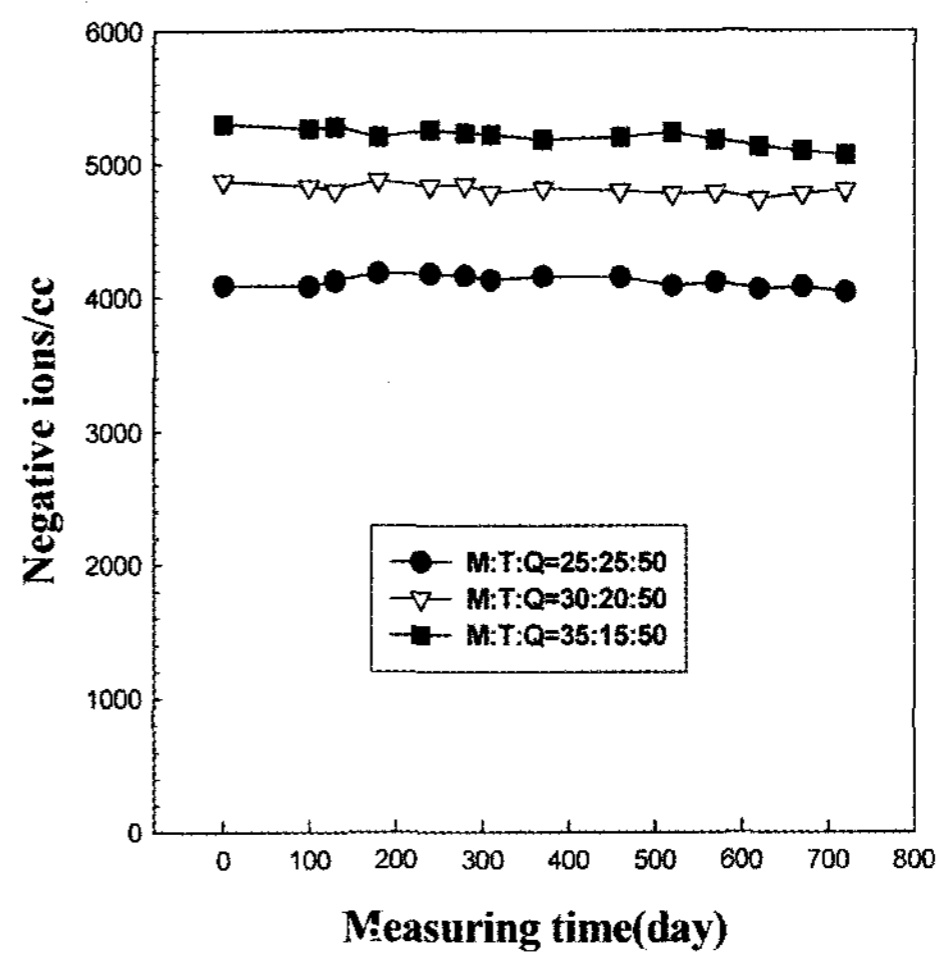
배합비가 다른 3가지 실험결과에 대한 기계적인 합성 시간에 따른 음이온 방출량 변화특성을 비교할 경우, 기계적 합성시간 5분까지에서 음이온 방출량이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 기계적인 합성시간 5분까지는 음이온 방출량이 7,000ions/cc에서 8,000ion/cc까지 증가하지만 그 이상에서는 음이온 방출량의 변화가 크지 않은데, 이는 planetary mill의 경우 짧은 시간에 강한 기계적 합성 에너지를 가할 수 있기 때문으로 생각된다. 즉, 그림 5와 같이 강한 기계적 합성에 의해 제조된 충전제의 XRD 및 TGA 분석에서 알 수 있듯이, 기계적 합성시간이 길어질수록 천연원료 광물의 결정 peak가 작아지고 제조된 충전제의 흡착수 방출온도가 낮아져, 느슨해진 결합력에 의해 음이온 방출량이 증가된 것으로 생각된다. 그림 4의 B는 모나자이트와 전기석 그리고 석영의 다양한 배합비에 의해 제조된 무독성 방오페인트용 충전제의 방오력을 실험실에서 평가하기 위하여, 시간변화에 따른 음이온 변화특성을 나타낸 것이다.

wheel speed 700rpm, 합성시간 30분의 실험 조건에서 2년 이상 측정된 음이온 방출량을 관찰한 결과, 음이온 방출량의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있다. 따라서 현장평가에서 방오력만 입증되면 본 연구에서 제조된 방오페인트용 충전제의 경우 방오 기간에 따른 문제점은 없을 것으로 생각된다.

그림 6은 에너지 공급원인 모나자이트의 열적 변화가 음이온 방출량에 미치는 영향을 관찰하기 위해, 모나자이트를 온도별로 소성한 후 음이온의 발생량을 측정하였다. 실험결과에서 알 수 있듯이 소성을 하지 않은 것보다 400℃와 600℃로 소성할 경우 음이온 발생량이 더 증가한 것을 알 수 있다. 그러나 600℃보다 소성온도가 높은 800℃와 1,000℃로 소성하면 오히려 원광보다 음이온 발생량이 감소되어 효과적이지 않음을 알 수 있다. 이와 같이 모나자이트는 소성에 따라 음이온 방출량이 변화하는데, 이는 모나자이트가 온도변화에 따라 음이온 방출특성이 달라지기 때문으로, 최적 실험조건을 얻기 위해서는 기계적 합성에 앞서 시료의 전처리가 필요함을 알 수 있다.

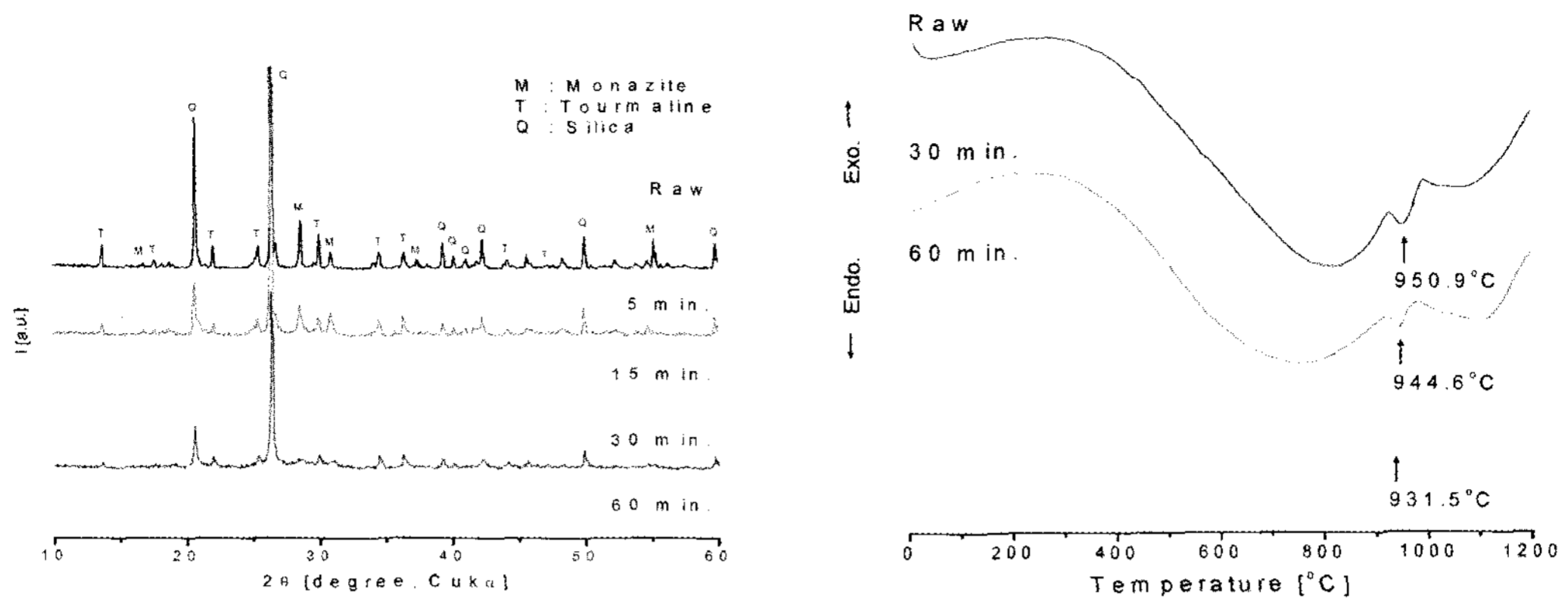


A



B

그림 4. 기계적 합성시간에 따라 제조된 충전제의 음이온 방출량 및 제조된 충전제의 음이온 방출량 변화.



(M : T : Q = 25 : 25 : 50)

그림 5. 다양한 기계적 합성시간에 따라 제조된 충전제의 XRD 및 TG 분석 결과.

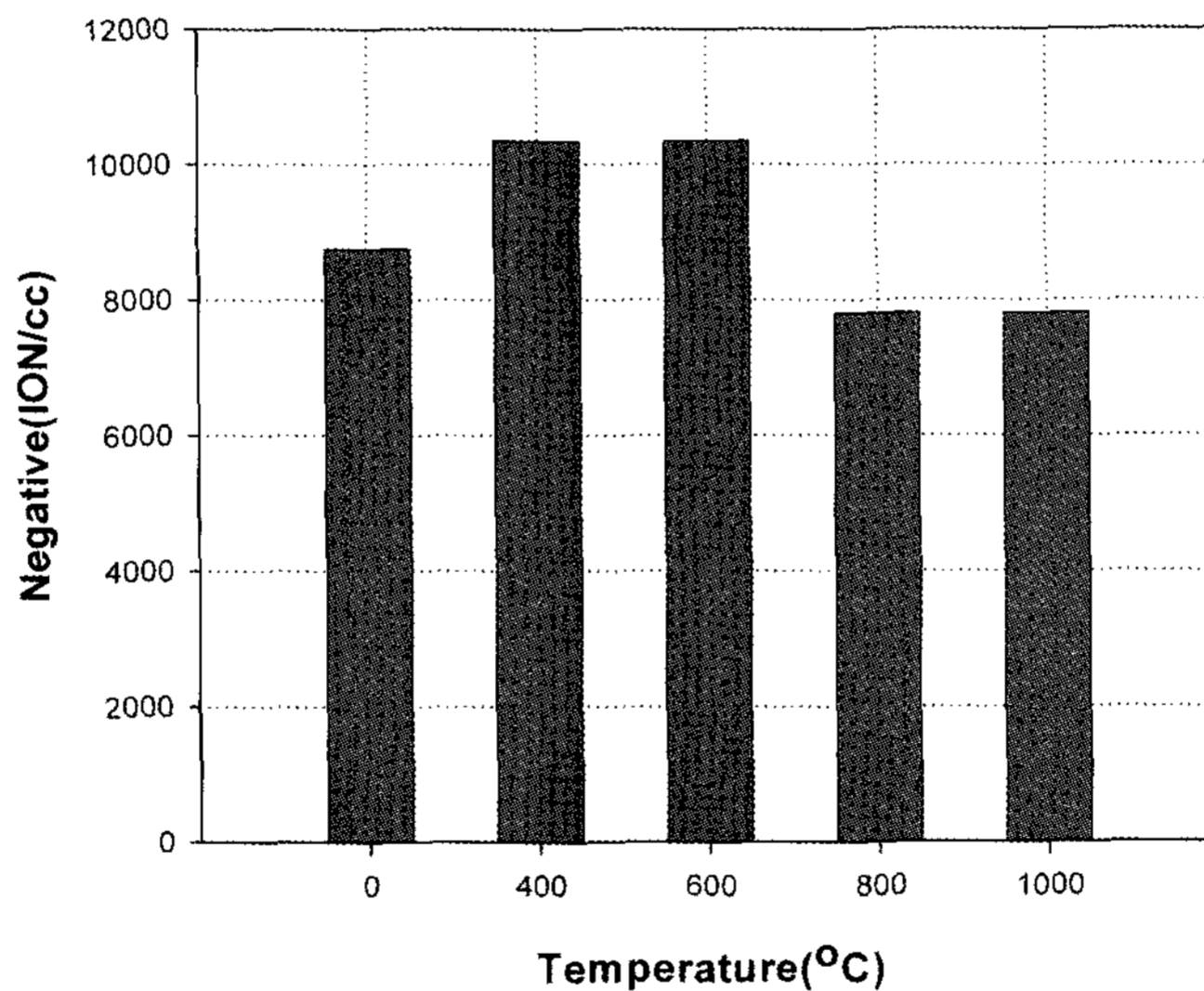


그림 6. 소성온도 변화에 따른 음이온 방출량 변화.

Attrition mill에 의한 무독성 충전제 제조

그림 7의 A는 모나자이트와 전기석을 50:50, 60:40, 70:30 그리고 80:20의 배합으로 혼합한 시료를, 기계적 합성시간에 따라 습식으로 무독성 방오페인트용 충전제를 제조할 때, 기계적 합성시간이 충전제의 제조에 미치는 영향을

평가한 것이다. Attrition mill의 wheel speed를 450rpm으로 실험한 결과, 모나자이트와 전기석의 배합비에 따라 음이온의 방출량은 다르지만, 전체적으로 기계적인 합성시간이 증가하면 충전제의 음이온 방출량이 소량 감소되는 것을 알 수 있다.

Planetary mill의 경우 기계적 합성 시간이

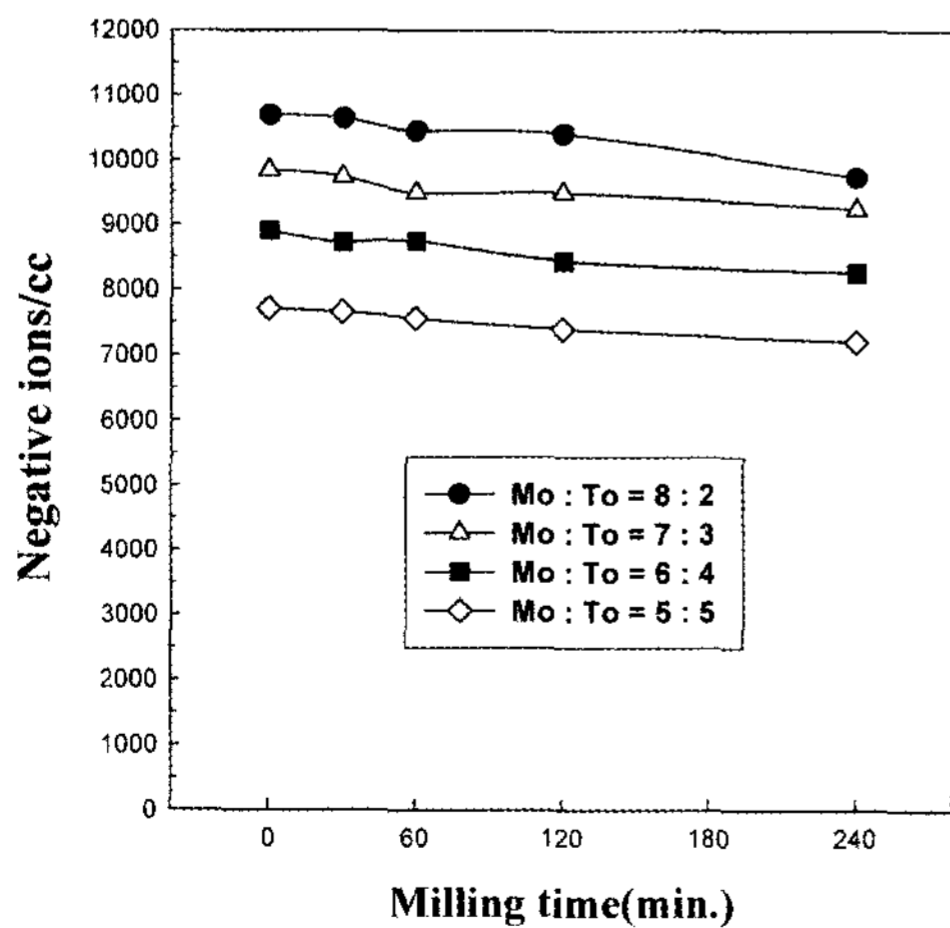
증가함으로 음이온 방출량이 미미하게 증가하지
만 attrition mill은 반대로 소량 감소하는데,
이는 기계적 합성을 위한 메커니즘이 다르고 습
식으로 처리하였기 때문으로 생각된다. 즉,
planetary mill은 충격에 의한 기계적 메커니즘
으로 충전제를 제조하지만, attrition mill은 마
찰에 의한 기계적 합성 메커니즘을 사용하기 때
문으로 생각된다. 그리고 습식법의 경우 기계적
합성에 의한 신물질 제조 시 물의 매체에 의해
입자조절은 쉬우나 합성의 기능이 크게 떨어지
기 때문으로 생각된다.

따라서 제조된 충전제의 음이온 방출량의 경
우 마찰에 의한 기계적 합성보다는 충격에 의한
기계적 합성이 그리고 습식보다는 건식에 의한
기계적 합성이 더 효과적임을 알 수 있다. 이는
충격에 의한 기계적 합성의 경우 보다 강한 기
계적 에너지를 시료합성에 제공할 수 있기 때문
으로 생각된다.

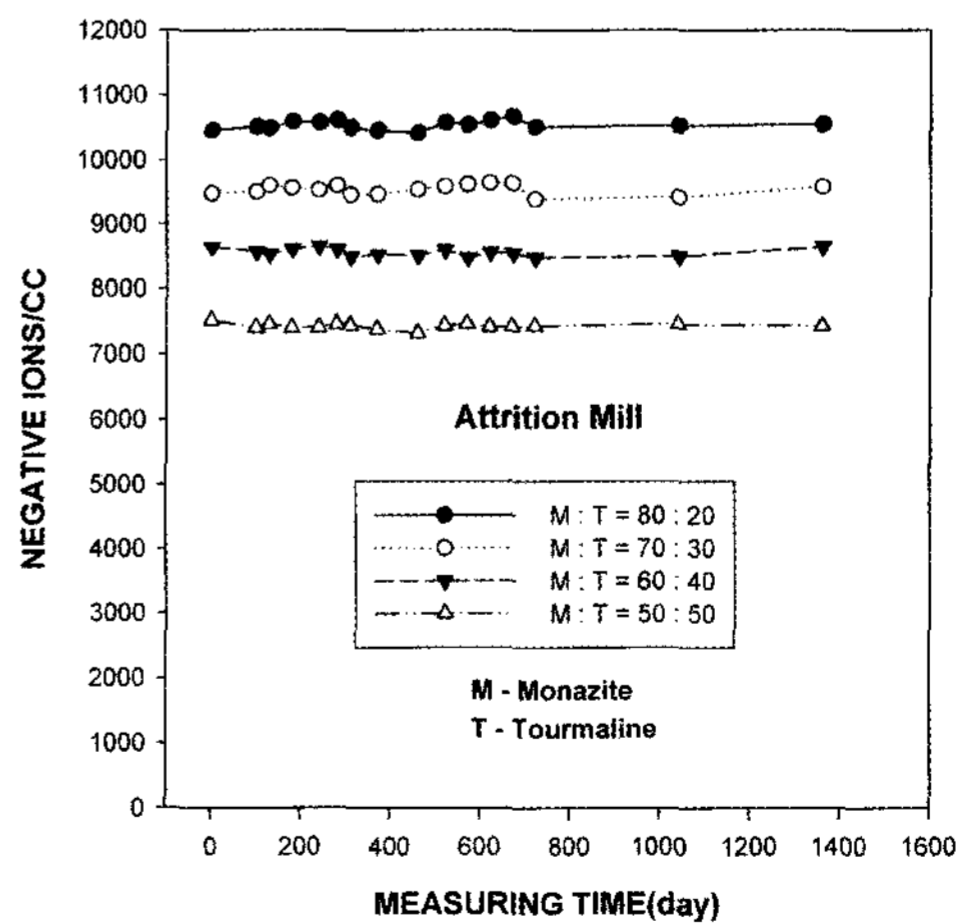
그림 7의 B는 모나자이트와 전기석의 다양한
배합비로 제조된 충전제의 방오력 및 방오 기간
을 간접 평가하기 위한 음이온 방출량 변화실험
을 나타낸 것이다. Attrition mill의 wheel

speed 700rpm, 합성시간 60분의 실험조건에
서 기계적 합성에 의해 충전제를 제조한 날부터
1,400일까지 음이온 방출량의 변화가 없어, 현
장평가에서 방오력만 입증되면 방오 기간에는
문제가 없을 것으로 생각된다. 향후에도 제조된
시료를 대상으로 음이온 방출량을 측정하여 방
오력의 이론적 지속기간을 평가할 예정이다.

그림 8의 A는 모나자이트와 전기석 그리고 석
영을 35:15:50의 비율로 배합하여 기계적 합성
시간에 따라 제조한 충전제의 음이온 방출량을
측정한 결과이다. 실험결과 기계적 합성 시간이
증가하면 제조된 충전제의 음이온 방출량도 증
가하는 것을 알 수 있다. 즉, 배합된 원료광물의
경우 4,800ion의 음이온 방출량 이지만 기계적
합성시간 30분에서는 4,900ion을 그리고 2시
간 기계적 합성시간에서는 5,150ion으로 크게
증가하고, 그 이후 시간에서는 미미한 증가만
보인다. 이와 같이 기계적 합성시간이 증가하면
서 제조된 충전제의 음이온 발생량이 증가하는
이유는, 습식과는 달리 건식 기계적 합성과정
에서 혼합 광물들의 결정이 파괴되어 새롭게 재결
정 되면서, 결정수가 제거되고 느슨해진 결정에



A



B

그림 7. 기계적 합성시간에 따라 제조된 충전제의 음이온 방출량 및 제조된 충전제의 음이온 방출량 변화.

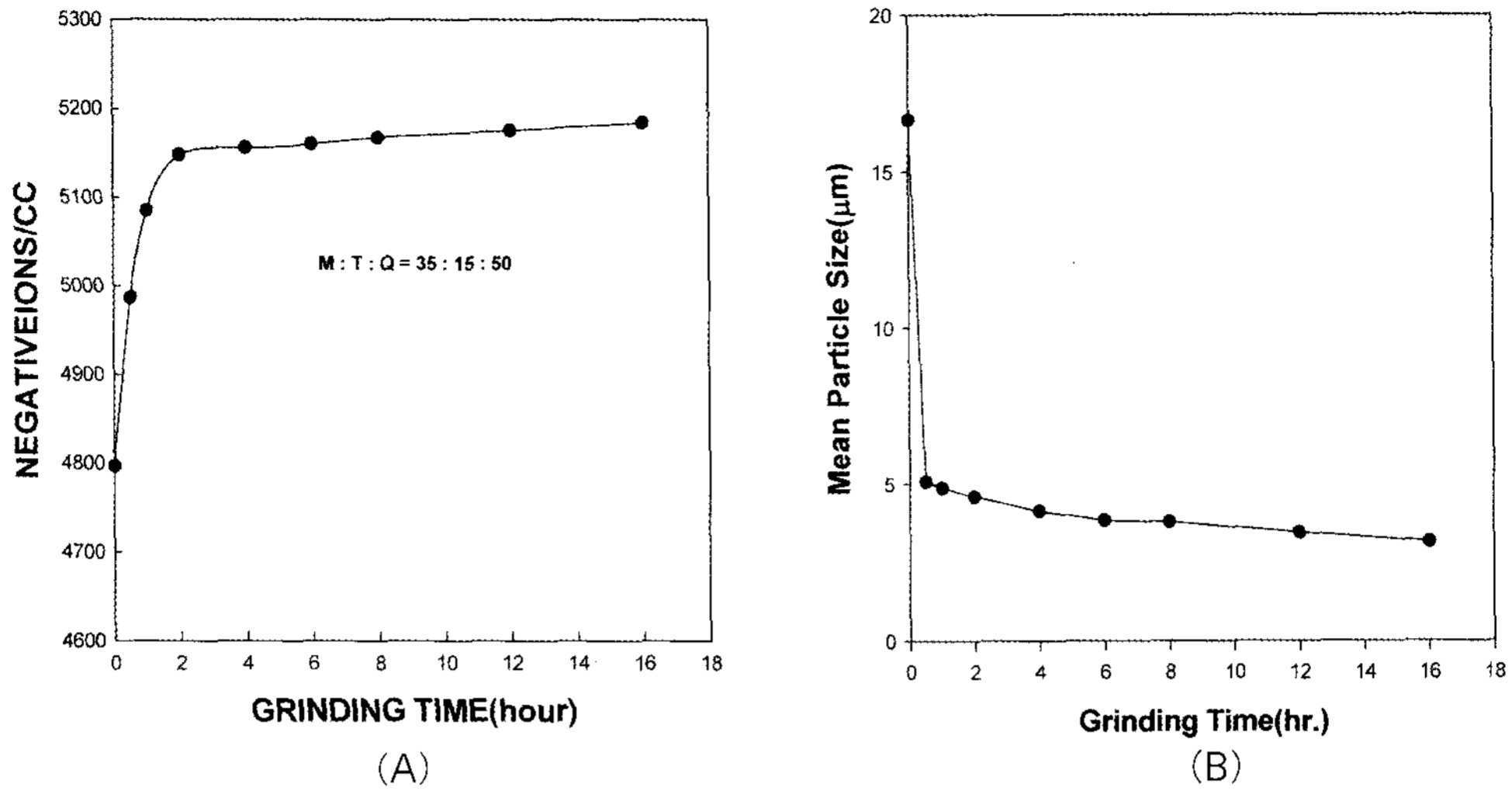


그림 8. 기계적 합성시간이 음이온 방출량과 충전제 입도변화에 미치는 영향 (monazite : tourmaline : quartz = 35 : 15 : 50).

의해 음이온의 방출이 증가되었기 때문으로 생각된다. 실험결과를 분석해보면 attrition mill의 최적 기계적 합성시간은 음이온 방출량이 크게 증가한 2시간임을 알 수 있으며, 이보다 기계적 합성시간이 증가하면 뚜렷한 음이온 방출량의 증가 없이 제조시간이 증가되어 처리량을 감소시키기 때문에 제조효율을 떨어뜨리게 된다. 그림 8의 B는 기계적 합성시간에 따라 제조된 충전제의 입도특성을 나타낸 것이다. 기계적 합성시간에 따른 입자의 크기는 합성시간 30분에서 이미 평균입도 5µm을 나타내어 방오페인트용 충전제로 적합함을 알 수 있다. 기계적 합성시간에 따라 제조된 입자의 경우 30분 이상에서는 입자의 크기에 큰 영향을 미치지 않기 때문에 기능성만 고려하여 기계적 합성시간을 선정하면 될 것으로 생각된다.

Ball mill에 의한 무독성 충전제 제조

Ball mill의 기계적 합성 메커니즘은 ball과 ball 사이에 혼합된 시료가 존재하여 충돌과 마찰에 의한 에너지에 의해 이루어진다. 본 연구

에서는 모나자이트와 전기석을 다양한 배합 비율로 하여 기계적 합성시간에 따른 충전제의 제조 특성을 연구하였다.

그림 9의 A는 모나자이트와 전기석을 50:50, 60:40, 70:30 그리고 80:20의 배합으로 다양하게 배합한 후, 기계적 합성시간이 무독성 방오페인트용 충전제의 제조에 미치는 영향을 관찰하기 위해 60분에서 240분까지 시간을 변화하며 실험한 결과이다. 실험결과 모나자이트와 전기석의 배합비에 따라 음이온 방출량이 차이를 보이고, 기계적 합성시간에 따라서는 음이온의 방출량이 거의 차이를 보이지 않는다. 그러나 같은 조건에서 attrition mill로 제조된 충전제보다 음이온 방출량이 2,000~3,000 정도 더 높게 나타남을 알 수 있다. 이는 기계적 합성메커니즘의 차이로 ball mill로 제조된 충전제가 attrition mill로 제조된 충전제보다 음이온 방출에 더 효과적인 에너지를 갖기 때문으로 생각된다.

그림 9의 B는 모나자이트와 전기석의 다양한 혼합비로 기계적 합성시간 120분인 실험조건에서 제조된 충전제의 음이온 방출량을 시간의 변화에 따라 측정하여 나타낸 결과이다. 모나자이트

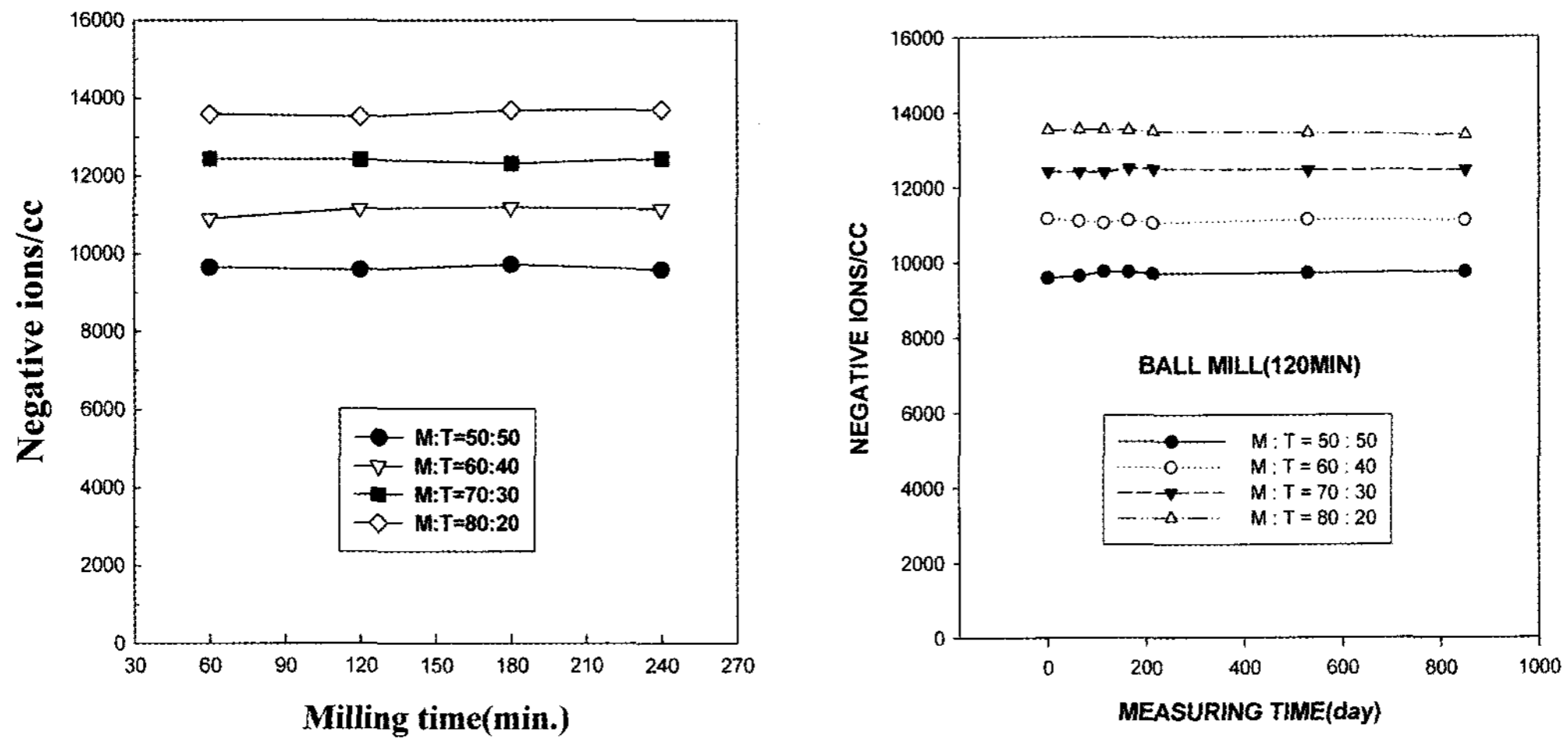


그림 9. 기계적 합성시간에 따라 제조된 충전제의 음이온 방출량 및 제조된 충전제의 음이온 방출량 변화.

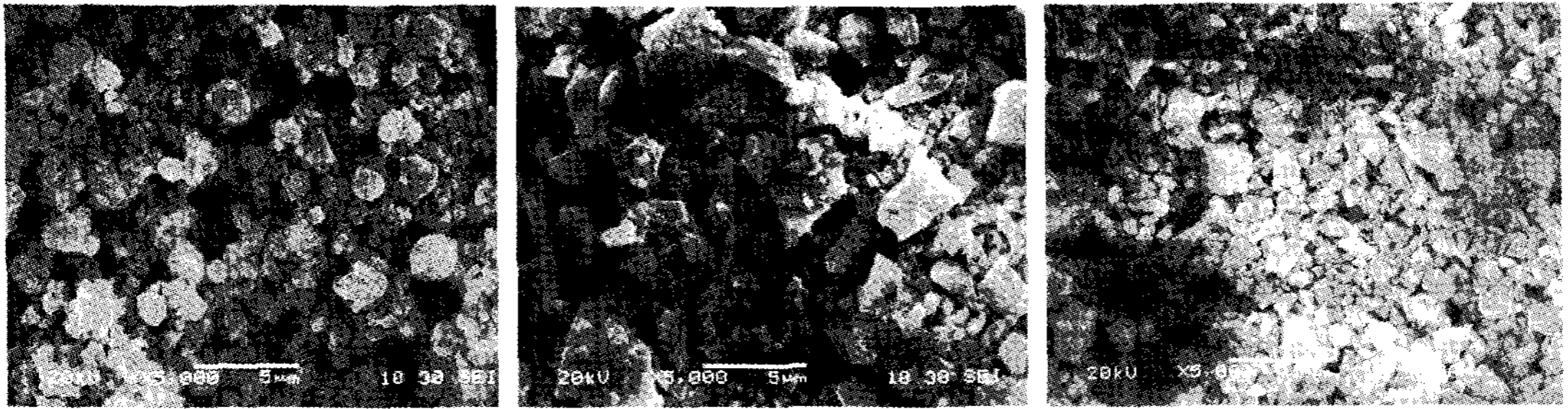
트와 전기석의 배합비에 따른 음이온 방출량은 모나자이트의 배합비가 많을수록 높게 나타나지만, 제조된 충전제의 음이온 방출량은 시간의 변화에 따라 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 즉, 50:50과 80:20으로 각각 배합하여 제조한 충전제의 경우 제조한 날 음이온 방출량이 각각 9,000ion과 13,500ion을 나타내지만 900일이 지난 날에도 각각 동일한 음이온 방출량을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 실험한 결과와 같이 현장평가에서 방오력만 입증된다면 오랜 시간이 지나도 제조된 충전제의 음이온 방출량이 동일하게 지속되어, 방오 기간에는 문제가 없을 것으로 사료된다.

표 4는 기계적 합성메카니즘이 각각 다른 Planetary Mill과 Attrition Mill 그리고 Ball Mill을 사용하여 무독성 방오페인트용 충전제를 제조할 때, 기계적 합성 메카니즘이 음이온 방출

량에 미치는 영향을 관찰한 것이다. 실험결과 동일한 배합비에서 기계적 합성에너지가 가장 큰 Planetary Mill에 의해 제조된 충전제의 음이온 방출량이 5,420ion으로 가장 크고 Attrition Mill과 Ball Mill은 음이온 방출량이 각각 5,200ion과 5250ion으로 작아, 기계적 합성에너지가 제조된 충전제의 음이온 방출량에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 그림 10은 기계적 합성에너지가 각각 다른 Planetary Mill과 Attrition Mill 그리고 Ball Mill에 의해 제조된 충전제의 입자형태를 관찰하기 위한 전자현미경 사진을 나타낸 것으로, Planetary Mill에 의해 제조된 충전제의 경우 입자가 판상이면서 둥글지만 Attrition Mill과 Ball Mill에 의해 제조된 충전제는 전단에너지에 의해 합성되어 여전히 많은 부분에 각이 있음을 알 수 있다.

표 4. 기계적 합성 메카니즘에 따른 음이온 방출량

Grinding Methods	Ion/CC
Planetary Mill	5,420
Attrition Mill	5,200
Ball Mill	5,250



Planetary Mill

Attrition Mill

Ball Mill

그림 10. 다양한 기계적 메카니즘에 의해 제조된 충전제의 전자현미경 사진(SEM) (monazite : tourmaline : quartz = 35:15:50).

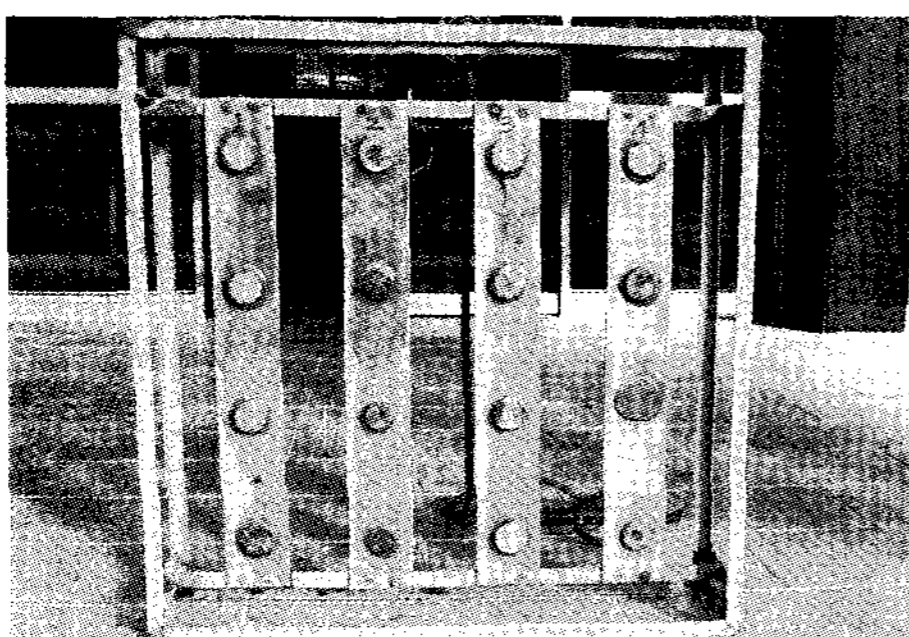
현장적용 평가

모나자이트와 전기석을 주 구성광물로 석영, 제올라이트, 일라이트, 규산염 백토 등 다양한 광물을 선정하여 다양한 비율로 배합하고 planetary mill, attrition mill 그리고 ball mill 등 다양한 기계적 합성장치를 사용하여 충전제를 제조한 다음, 방오력 평가를 위한 현장 적용 실험을 수행하였다. 이미 제조된 충전제를 대상으로 음이온 방출량 및 방출 기간에 대한 실험을 수행하여 이론적 데이터를 확보하였지만, 이들이 현장적용 시 얼마나 일치하는지를 규명하고자 하였다. 제조된 충전제의 경우 분말 상태이기 때문에 바다에 그대로 설치하기에는 많은 문제가 있다. 따라서 본 연구에서는 다양

한 원료의 배합과 기계적 합성방법에 따라 제조된 충전제를 1,000kg/cm²의 압축에너지를 갖는 시편제작 성형기를 이용하여 시편을 제작한 후 950℃에서 소성하여 시편의 표면을 연마한 후 해수에서 방오력을 평가할 수 있도록 하였다.

그림 11은 현장실험을 위해 제조된 시편을 설치하는 시편설치기(A)와 현장실험이 이루어진 경상남도 통영시 굴 양식장(B)이다. 만조와 간조 사이의 빠른 바다 유속에 의한 문제를 줄이기 위해 철재케이지를 제작하여 이곳에 시편을 부착하여 수심 10m 되는 지점 중 바닥으로부터 2m 되는 곳에 시편을 설치하였다.

그림 12는 모나자이트와 전기석의 배합비를 50:50과 70:30 그리고 80:20로 하여 제조된 충전제 시편을 시간대 별로 현장실험을 수행하



A



B

그림 11. 방오력 현장실험을 위해 제조된 시편설치기 및 실험현장.

여, 바다생물의 흡착특성을 나타낸 결과이다. 실험결과 배합비가 다른 3개의 시편 모두 1달까지는 해양생물의 부착이 이루어지지 않은 것을 알 수 있으나, 3달이 지난 후에는 모나자이트와 전기석의 배합비가 70:30 그리고 80:20으로 제조한 충전제 시편은 갯지렁이 집과 단각류가 부착되어 서식하고 있고, 파래와 같은 해조류가 부착된 것이 확인된다. 그리고 5달이 지나면 이들의 성장이 많이 진행된 것을 알 수 있다. 반면 모나자이트와 전기석의 배합비가 50 : 50인 시편은 5달이 지난 후에도 거의 바다 생물이 부착 및 성장하지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 방오

력의 경우 음이온 방출량이 많은 모나자이트에 의해서만 결정되지 않고 전기석도 중요한 방오력의 기능을 부여한다는 것을 알 수 있다. 즉, 모나자이트와 전기석의 적절한 배합비가 방오력에 매우 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다. 그림 13은 모나자이트와 전기석을 주 구성 광물로 하여 석영과 일라이트 그리고 제올라이트를 배합하여 제조한 충전제 시편의 현장실험 결과를 나타낸 것이다. 모나자이트와 전기석 그리고 규산염 백토를 사용하여 제조한 충전제 시편의 경우 미미하기는 하지만 5개월 후에는 해초가 시편에 부착된 것을 확인할 수 있으나, 바다 단

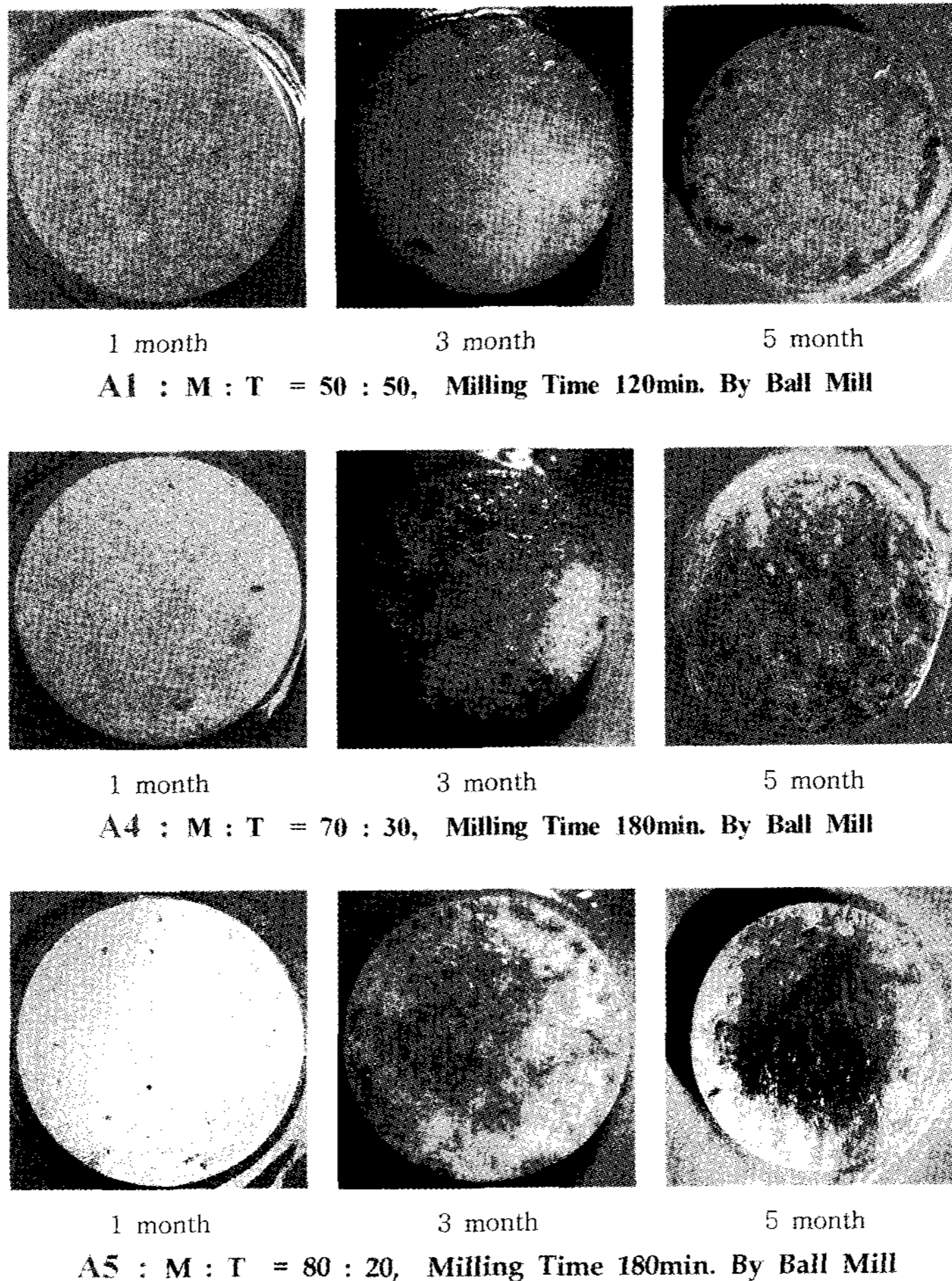


그림 12. 모나자이트와 전기석의 다양한 배합비로 제조된 충전제 시편에 부착된 해양생물.

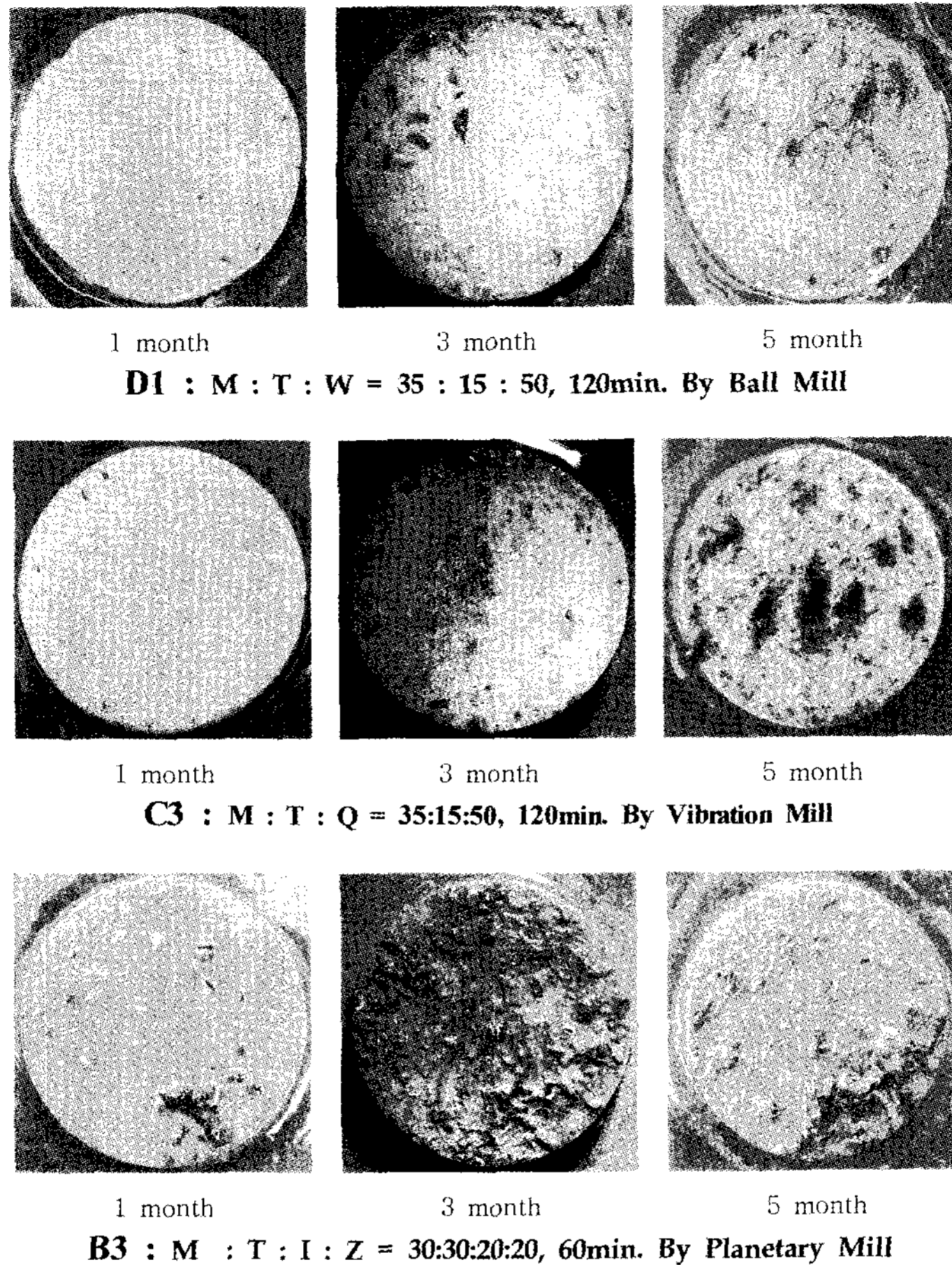


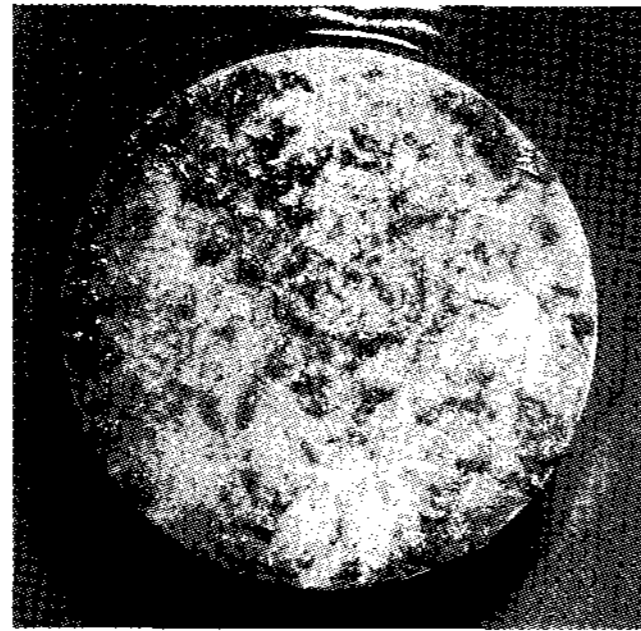
그림 13. 다양한 원료광물로 제조된 충전제 시편에 부착된 해양생물 (monazite, tourmaline, quartz, illite and zeolite).

각류의 부착이나 새우와 같은 갑각류의 집은 보이지 않는다. 모나자이트와 전기석 그리고 석영을 혼합하여 제조한 충전제의 시편도 마찬가지로 3개월까지는 해양 생물의 부착이 많지 않으나, 5개월부터는 해초류의 부착성장이 이루어짐을 알 수 있다.

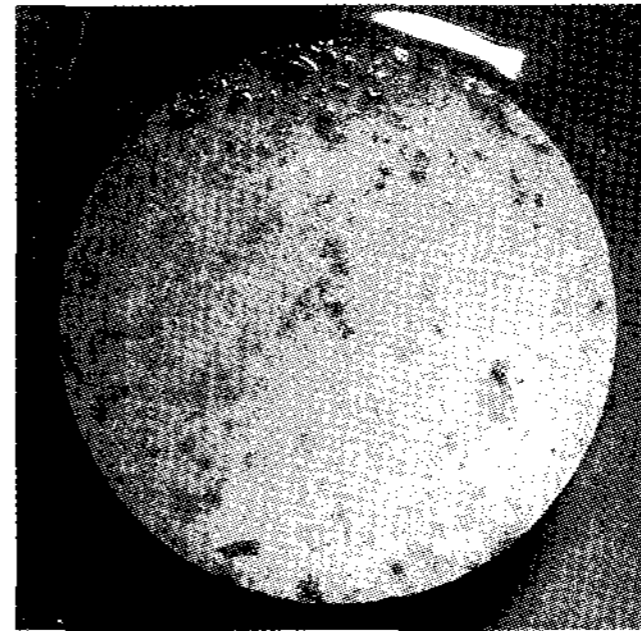
5개월 동안 해양에서 수행한 현장평가결과를 종합해보면 모나자이트와 전기석을 50:50으로 배합하여 제조한 충전제의 방오력 기능이 가장 큰 것을 알 수 있으며, 이보다 모나자이트의 함량이 많고 전기석의 함량이 적으면 방오력이 크게

감소하는 것을 알 수 있다. 또한 모나자이트와 전기석에 일라이트와 제올라이트 등의 광물을 배합하면 방오력이 크게 저하되는 것을 확인하였다.

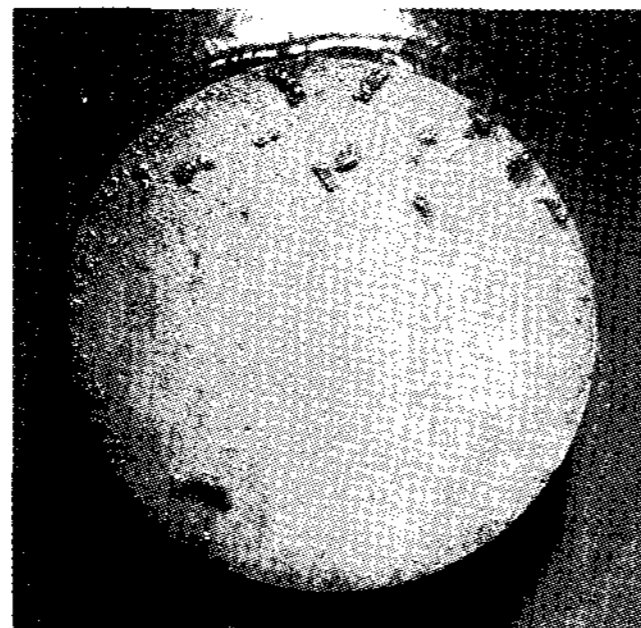
그림 14는 planetary mill, attrition mill 그리고 ball mill에 의해 제조된 방오페인트용 충전제를 압축, 성형하여 제조한 다음, 바다에 3개월간 시편을 설치하여 미생물의 부착 및 성장억제 실험을 수행한 결과이다. 실험결과 attrition mill로 제조된 충전제 시편의 경우 표면에 해초 및 해양 생물들의 부착이 많지만, planetary mill과 ball mill로 제조된 충전제 시편은 해초



(A) Attrition Mill
M : T=50 : 50



(B) Planetary Mill
M : T : Q=35 : 15 : 50



(C) Ball Mill
M : T=50 : 50



(D) Ball Mill
M : T : WC=35 : 15 : 50

그림 14. 다양한 기계적 합성 및 배합비에 따라 제조된 충전제 시편에 부착된 해양생물.

및 해양 생물들이 크게 부착되지 않은 것을 알 수 있다. 그림 14에서 알 수 있듯이 무조건 음이온 방출량이 높아야 방오력이 높아지는 것은 아니며, 원료광물의 적절한 배합과 기계적 합성이 방오력 향상에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 또한 원료광물을 적절히 혼합하여 기계적인 합성에 의해 방오페인트용 충전제를 제조할 경우, attrition mill 보다 planetary mill과 ball mill을 사용하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

결 론

우리나라는 세계 최대 선박 생산국으로 이들이 국내 산업에 차지하는 비중이 매우 크지만, 선박을 보호하는 방오페인트의 제조기술은 여전

히 미흡한 실정이다. 방오페인트의 경우 선박의 외벽을 보호하고 선박에 해양 생물의 부착 및 성장을 억제하여, 에너지 손실을 줄이는 중요한 기능을 한다. 그러나 지금까지의 방오페인트는 독성이 강한 물질을 사용하여 방오력을 유지하여 왔으나, 해양오염 문제가 심각하게 야기되어 이들을 대체하기 위한 저독성 혹은 무독성 방오페인트의 개발을 위한 연구가 세계적으로 집중되고 있다. 따라서 본 연구에서는 TBT계 방오페인트의 강한 독성으로 인하여 황폐화 되어가고 있는 해양 생태계를 보호하고, 국내 조선 산업을 안정적으로 발전시키기 위해 희토류 광물인 모나자이트와 전기석을 주 구성광물로 하고, 기타 천연 원료광물들을 배합하여 기계적 합성 기술에 의한 충전제 제조 연구를 수행하였으며 결론은 다음과 같다.

1. 기계적 합성메카니즘에 따라 제조된 충전제의 음이온 방출량 특성 연구결과, 충격에너지가 큰 planetary mill이 음이온 방출량이 가장 높았고 마찰에너지가 큰 attrition mill이 가장 작아, 기계적 합성 에너지가 방오력에 영향을 미치는 음이온 발생량에 영향을 미친다는 것을 확인하였다.
2. 모나자이트 광물을 400-600℃로 소성하면 음이온 방출량을 800ion 이상 증가시킬 수 있다는 것을 확인하여, 방오력의 향상을 위해 음이온 방출량을 이용하는 본 기술개발에 크게 효과적인 방법을 개발하였다.
3. 기계적 합성에 의해 제조된 방오페인트용 충전제의 경우 음이온 방출량을 1,400일 까지 측정하였지만 음이온 방출량이 거의 감소되지 않아, 최소한 방오력이 3년 가까이 지속될 거라는 결과를 얻었다.
4. 다양한 기계적 메카니즘과 배합비에 따라 제조된 충전제의 정확한 방오력을 측정하기 위한 현장평가 실험결과 모나자이트와 전기석을 50:50으로 배합하는 것이 방오력에 있어 가장 우수한 것으로 확인되었다. 따라서 음이온 방출량이 큰 모나자이트에 의해서만 방오력이 결정되지 않고 전기석도 중요한 방오력의 기능을 부여한다는 것을 규명하였다.
5. 모나자이트와 전기석 이외에 규산염 백토와 석영 그리고 일라이트와 제올라이트 등을 각각 배합하여 제조한 충전제 시편의 경우 모두 시편에 해양생물이 부착되어, 모나자이트와 전기석 이외의 물질을 사용하면 방오력이 감소된다는 것을 확인하였다.

참고 문헌

- Alzieu, C. (1986) TBT detrimental effects on oyster culture in France-evolution since antifouling paint regulation. Oceans '86 Organotin Symp., 4, IEEE Washington, D.C.
- Benitez, J.C., Giudice, C.A. and Rascio, V.J. (1985) Bioactivity of antifouling paints based Organotin toxicants, H.Chem. Tech. Biotechnology, 35A, 387-394.
- Neary, C.R and Highley, D.E. (1984) Rare-earth Element Geochemistry, Elsevier Science Publishers.
- Valkir, A.O. et al. (1991) Long-term monitoring of tributyltin in San Diego Bay, California. Mar. Environ, Res. 32, 151-167.
- 송영채, 우정희, 김인수 (2003) TBT 방오도료를 함유한 선박 세척폐수의 용매추출처리, 한국폐기물학회, 춘계학술발표대회.
- 전호석, 김완태, 김병곤 (2004) 천연광물을 이용한 무독성 방오페인트용 충전제 제조에 관한 연구, 한국지구시스템공학회, 춘계학술발표회 논문집, 317-323.
- 전호석, 이영효, 김완태, 김병곤 (2005) 방오력 향상을 위한 원료광물 배합 및 기계적 합성 기술 개발, 한국지구시스템공학회, 춘계학술발표회 논문집, 447-448.
- 전호석, 이영효, 이재령, 김병곤 (2006) 방오력 향상을 위한 방오페인트용 충전제 제조기술 개발, 대한환경공학회, 춘계학술발표회 논문집, 1000-1005.