工學碩士 學位論文

해양오염제거용 천연분말상 유흡착제의 흡착 특성

Adsorption Characteristics of Natural Powdered Oil Absorbent for Marine Oil Pollution

指導敎授 金 仁 洙

2001 年 1 月

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科

李 珍 錫

본 論文을 李珍錫의 工學碩士 學位論文으로 認准함.

위원장 : **송 영 채** (인)

위 원 : **정 병 건** (인)

위 원 : **김 인 수** (인)

2000**年** 12**月** 19**日**

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科 李 珍 錫

< 목 차 >

List of Figures

List of Tables

ABSTRACT

The amount of petroleum consumption has been increased according to the industrialization and it leads to the increase of the possibility of marine oil pollution. In Korea, some countermeasures including oil skimmer, gelling agent and herding agent of oil have been used for the remediation of the pollution. However, most of them have lots of shortcomings in the application under in-situ condition, because they are sensitive to the situation such as geographical feature, the wind and the tide. In reported literature, the natural powdered oil absorbent which is made of peat moss is an effective mean to clean spilled oil from lake or coast. However, the peat moss is a natural resource which is only produced from a specific cold weather area like Canada. This indicates that the alternative materials which is readily obtained from everywhere are needed for powdered oil absorbent. Therefore, in the study, some natural materials including pine leaves and straw are tested as the alternative materials for the absorbent. The raw materials were dried and treated by heat at various temperature during sevaral periods and then, shattered by a grain cracking machine. The oil sorption capacity of the prepared materials was compared according to the methods of heat treatment and their size. The amount of hydrogen cyanide from combustion of the absorbents was measured to confirm their final disposal methods. The biodegradability test of the absorbents was carried out to evaluate if the use of absorbents cause a side pollution in the coast. The heat

treatment of pine leaves enhanced the capacity of oil sorption and decreased the water sorption. The maximum oil sorption was observed when the material was treated at 180℃ for 60 min. The amount of hydrogen cyanide from the combustion were low as 0.09ml/g, 0.07ml/g for pine leaves and straw, respectively. It means that the final disposal by combustion might be feasible. The amount of organic carbon which was extracted from pine leaves during 7 days was amount to 0.015g organic carbon from one gram of pine leaves, but the degradation was as fast as glucose. It is conclude that the pine leaves can be used as a good raw material for the powdered oil absorbent like peat moss.

제 1장. 서론

1.1 연구 배경 및 목적

유조선 토리캐년호와 아모코카디즈호등의 침몰사고로 인해 유류의 해양오염에 대한 관심이 범세계적으로 고조되어 1978년 국제해양오염방지협약인 MARPOL 73/78이 제정되었다[1]. 미국 연안경비대 통계에 의하면, 연간 약 300 400 만톤의 유류가 해양에 유출된다고 보고하고 있으며, 1997년부터 1999년까지 발생한 우리나라의 해양오염사고는 1,321건에 달한다[2]. 또한 1993년에 이미 석유소비규모가 세계 10위권에 진입하여 국내 석유정제 능력이 크게 신장되었고, 석유수입규모도 급격히 증가되는 추세에 있다[2,3,4]. 이러한 통계는 우리나라 연안에서 해양오염사고가 일어날 가능성이 높음을 시사해주고 있으나, 기후, 풍향, 조류 등을 고려한 효과적이고 신속한 대처방법은 아직 미비한 실정이다.

현재 사용하고 있는 해양오염사고의 방제방법으로는 유출유의 흐름을 차단하거나 직접 흡착하는 oil fence, oil adsorbent, oil skimmer등의 물리적 방법과 oil dispersant등의 화학적인 방법, 탄화수소 분해균을 이용한 생물학적 방법 등이 있다[5,6]. 그러나, oil skimmer의 경우, 구입가가 고가이며, 유층이 비교적 두꺼운 유군에는 적합하나, 얇은 유막 상태의 유출유에는 비경제적이고 수심과 암초 등에 의하여 작업에 제한을 받는다[7]. 유흡착제의 경우는 수거와 살포에 많은 인력을 요하고 기름과 흡착제가 약간만 떨어져 있어도 흡착이 불가능하며 폐기 처분에 대해 항상 대기오염의 위험성을 가지고 있다. 특히, 초동방제단계에서 해양에 유출된 유류를 제거하기 위해 주로 유화제를 사용하고 있으나 2차적인 수질

오염을 야기시키기 때문에, 해양 생태계에 파괴를 초래할 수 있다[5].

이러한 유화제 대용으로 이미 미국, 캐나다, 호주 등지의 선진국에서는 연안과 호수에서의 유류오염방제에 천연산 이탄이끼(Peat Moss)를 이용한 분말상 기름흡착제를 일반 어민과 기름 취급자 등이 상시 보유하여 급작스런 유출사고에 간편하고 효과적으로 사용함으로서 해양환경보존에 크게 기여하고 있다. 이러한 peat moss는 소수성을 띄고 있어서, 기름만을 선택적으로 흡수하고, 쉽게 내어놓지 않을 뿐만 아니라 분말상이기 때문에 넓은 지역에 골고루 유포할 수 있으며, 회수가 용이한 장점을 가지고 있다. 또한, 다양한 종류의 기름을 흡수할 수 있으므로 육상에서도 폭 넓게 이용가능하며 간편하고, 환경 친화적인 특징과 저가로 구입할 수 있는 이점을 지니고 있다. 그러나, 우리나라에서는 peat moss가 존재하지 않기 때문에 일부만 수입하여 유통되고 있는 실정이다. 지금까지 해양오염방제를 위해 국내에서 수행된 연구는 주로 화학물질의 구조변화나 기존 방제자재의 단점을 보완한 것이 대부분이며, 초동방제단계에서 유화제 대용으로 사용할 수 있는 방안에 대한 연구는 미비한 실정이다[6].

따라서, 본 연구에서는, peat moss를 대신할 수 있는 재질로서 국내에서 수량이 풍부하며 쉽게 확보할 수 있는 천연산 재질인 낙엽 솔잎을 선정하고 그것의 기름흡착성능 및 재질의 적합성을 평가하였다. 솔잎은 peat moss와 유사하게 자체가 소수성이어서 낮은 흡수량과 높은 흡유량을 나타내며, 소각 처분시, 대기오염물질을 배출하지 않기 때문에, 환경 친화적인 특징을 지니고 있다. 따라서, 낙엽솔잎으로 제조한 분말상 유흡착제는 해상에 유출된 기름을 신속하게 제거하여 해양오염방제에 효과적으로 이용 가능할 것으로 기대된다.

1.2 연구의 내용 및 범위

선박사고로 인해 기름이 해상에 유출되었을 때, 거의 대부분의 경우가 오일 붐이나 오일펜스를 설치하여 확산을 방지하고, oil skimmer를 동원하여 두꺼운 유층을 회수한 후, 유흡착제를 살포하여 잔존기름을 제거하는 방식의 물리적 처리가 주를 이루고 있다. 그 중에서 유흡착제의 구비조건은 소수성을 띄어서, 기름만을 선택적으로 흡수해야하고, 회수가 용이할 뿐 아니라 다양한 종류의 기름을 흡유할 수 있는 재질이어야 한다. 또, 사용이 간편하고, 환경 친화적이며 저 비용의 구비조건을 갖추어야하고, 강하게 흡유, 흡착하여 덩어리로 만들 수 있어야 하며 바람이나 파도에 의해 쉽게 부서지지 않아야 할 뿐만 아니라, 가라앉지 않고 자체 부력으로 해수표면에 부유하고 있어야 하는 성질이 요구되며, 처분이 용이해야 하는 특징을 지녀야 한다[5,16].

본 연구에서는 천연분말상 유흡착제의 개잘을 목적으로 낙엽솔잎과 볏짚을 선정하여 흡유량 및 흡수량을 평가한 후, 적합한 재질을 선정하고, 흡착제의 성능을 향상시키기 위해 최적의 열처리 시간과 온도를 평가하였다. 또한, 연소시 발생되는 시안화수소의 농도를 측정하여 소각처분의 용이성을 평가하였으며, 솔잎 용출물질의 생분해성 평가를 통해 해양수질에 미치는 영향을 파악하였다.

제 2장. 문헌 연구

2.1 국내 해양오염현황

우리나라 연안해양오염의 주범은 산업폐수와 생활오수, 각종 유분이 함유된 선박으로부터의 배출수 및 선박사고로 인한 것이 대부분이다. 국내 경제가 급속히 발전함에 따라 국내 석유수요 증가율이 매년 10-20%씩 증가하고 있는데, 1990년대에도 매년평균 14.9%씩 증가하고 있다[2,3,4]. 우리나라의 석유수요가 1993년에 이미 10위권에 진입했고, 국내 석유정제능력이 세계 9위의 규모로 확장됨에 따라 석유수입 규모도 급격히 증가되어 세계 6위를 차지하고 있다[2]. 또한 우리나라의 총 1차 에너지 수요 중 석유가 차지하고 있는 비중은 1984년 51.8%에서 1994년 62.9%로 크게 증가했다. 이에 따라 유류의 수출입 물동량도 1984년 3,049만톤에서 1994년에는 4,463만톤으로 연평균 12.8%의 높은 증가율을 보였다. 이와 같이 석유소비와 유류 물동량이 급격히 증가함에 따라 해양오염사고도 증가일로에 있다. 이와 함께 원유를 함유하고 있는 지층으로부터의 자연적인 유출과 원유 수송중의 사고 및 선박으로부터의 유출로 인해 연간 약 300만톤 이상의 유류가 환경을 오염시키고 있는 실정이며, 유조선 등이 대형화되면서 한번 사고가 발생하면 대량의 유류가 해양으로 유출되어 해양생태계의 파괴위험성은 날로 증가하고 있다.

우리나라 해양경찰청 통계에 따르면, 1991년부터 1996년까지 발생한 해양오염사고는 1,958건에 유출량은 30,102kℓ에 달하고, 이중 100kℓ이상 유류 유출 사고는 21건에 이르고 있으며, 또 1997년부터 1999년까지 발생한 해양오염사고는 1321건에 유출량은 4878kℓ에 달한다고 보고하고 있다. 1995년부터 1999년까지 오염물질별 유출현황은 벙커유가 347건에 유출량은 8160.2kℓ로 제일 높게 나타나고 있으며, 경유가 595건에 유출량은 7368kℓ, 선저폐수가 623건에 유출량은 175.6kℓ, 기타유가 261건에

유출량 6541kℓ로 보고하고 있다.

우리나라에서 발생한 선박사고들을 살펴보면, 씨프린스호, 제3오성호, Honam Sapphire호, 제1유일호, Jutha Jessica호, 코리아호프호, 하카다호, 제5금동호, 경신호, 뉴바론호, 여명호, 오션제이드호 등이 대표적이다.

Table 2-1은 배출원별 오염사고 발생현황을 나타내고 있다.

Table 2-1. The present condition of oil spill and the number of cases accident according to kinds of petroleum (1995 - 1999).

Year		Total	Oil (kℓ)				
			Total	Bunker oil	Light oil	Bilge oil	Others
'95	Accident	248	221	49	59	105	8
	Discharge (kℓ)	15775.9	15772.9	4362.5	5746.6	76.1	5597.7
'96	Accident	337	312	66	113	84	49
	Discharge (kℓ)	1720.1	1659.5	525.3	627.5	26.3	480.4
'97	Accident	379	357	64	132	115	46
	Discharge (kℓ)	3441	3427.9	2397.4	687.9	16.8	325.8
'98	Accident	470	442	71	136	171	64
	Discharge (kℓ)	1050.2	1038.2	831.4	176.0	17.6	13.2
'99	Accident	463	430	68	131	169	62
	Discharge (kℓ)	386.9	346.6	53.6	130.2	38.8	124.0

2.2 해양오염방지기술

2.2.1 물리적 방제기술

통상적으로 유출 유류에 대한 대응책으로는 오염원의 봉쇄를 위하여 오일 펜스로 확산을 방지하고 방제선과 유회수기에 의한 기계적 회수 및 유흡착제 등에 의한 물리적 제거가 주를 이루고 있으며, 이러한 물리적 제거방법에는 오일붐과 오일스키머, 유흡착제 등이 있다[5,9].

(1) 오일 붐 (Oil Boom)

오일 붐은 부상 장애물로서 유출유의 퍼짐을 막아주고, 유출유의 농축 및 수거 용이와 연안 및 항만으로의 유출유 유입방지를 위한 설비이다. 때로는 한정된 지역으로 좁혀서 용이하게 수거할 수 있도록 유막을 두껍게 하는 역할을 하며, 일반적으로 펜스형과 커틴형의 두가지 종류가 있다.

(2) 오일 스키머 (Oil Skimmer)

하천, 수로, 호소, 항만 또는 내외해 모두에서 유출유를 수거하는 장비를 총칭하여 skimmer라 한다. 오일 skimmer의 기본 원리는 물과 기름 사이의 물리적인 특성의 차이, 즉 중력, 고형 표면에 흡착력 그리고 다공성 물질에 흡수되는 특성을 이용한 것이다. 모든 수거장비는 위의 원리를 바탕으로 하여 시판 및 제작되고 있고, 수거장비를 편의상 몇 개의

부류로 나눌 수 있는데 다음과 같다.

- 표면 흡착 방식

친유성인 표면을 가진 물질을 이용하여 기름을 흡착시켜 회수하는 방식이며, 대표적인 예로서 수면의 유류를 수거할 수 있는 scrapper blade가 부착된 회전 드림이 대표적이다. 이는 기계적으로 아주 단순한 장비로서 유류와의 접촉이 되는 표면적이 적기 때문에 회수율이 매우 저조한 단점이 있다.

- 연속 벨트 방식

해면과 유류 수거점 사이에 연속된 벨트로 되어 있는 연속 벨트식 스키머는 일종의 컨베이어의 형태로서 벨트 위에 올라온 기름과 물이 벨트가 움직이는 동안에 떨어져 수집통에 수집되게 한 장비이다. 점도가 높은 유류에 적합하다.

- 원심력 방식

원심력을 이용한 분리 방법은 처리량이 적고, 동역 소모가 많은 것이 단점이다. 물이 흐르는 상황에서 생기는 소용돌이는 불안정함과 아울러 유류와 동시에 많은 양의 물을 수거하게 된다. 프로펠러나 휠이 회전하면서 생성되는 소용돌이에 의해 기름이 중앙 부위로 집적되고, 중앙 부위에서 기름을 빨아내는 것이 수거의 원리이다. 파도나 해류가 없는 곳에서 잘 작동하며 아울러 수거되는 물의 함량도 적은 것이 장점이다.

- 위어 방식(weir)

위어 방식의 skimmer는 단순성, 저렴한 비용 및 사용의 편이성 때문에 현재 어떤 타 종류의 skimmer 보다 더 많이 사용되고 있다. 위어형 스

키머에 의한 유출류 수거율은 유막의 두께, 유입구의 크기 그리고 운항 속도에 따라 상이하다. 대표적인 예는 rheinwerft skimmer, cascae skimmer, slurp skimmer, multi-weir system 등이 있다.

(3) 유흡착제 (oil-absorbents)

유류 유출시, 유흡착제를 사용한다면 흡착제가 어떤 종류든지 간에 부상된 유출유 부위에 살포 및 던져 주어야 하는데, 최대의 효과를 얻기 위해서는 유흡착제의 재질과 그 살포방법이 관건이라 할 수 있으며, 또한 회수가 용이 해야하고 장기간 부유성을 지녀야 한다. 이들 흡착재질을 그 성분에 따라 고찰하면 다음과 같다.

- 무기물질

흡착제로 사용할 수 있는 무기물질로서는 유리솜(glasswol), 질석(verniculite) 또는 기타 탈락된 운모(mica), 유기회성분(oranic ash) 또는 부석(pumice)이나 가공된 단열재(insulated material), 광물면(mineril wool) 또는 석면(roch wool)을 들 수 있다. 이들 무기물질들은 연소되지 않기 때문에 재사용이 가능하나, 소각 시, 대량의 매연을 발생시키고 완전 연소되지 않기 때문에 적절한 소각장치를 설치하고 효과적으로 운전해야 한다[5,9].

- 자연 유기 물질

우리 주위에 가장 많고, 아울러 세계 어느 곳에서나 가장 많이 사용되는 것이 자연 유기물질이다. 짚, 건초, 갈대, 해초, 이탄, 톱밥, 및 가시금작화(grose) 등이 자연 유기물의 대표적인 예이나 사탕수수 대에서 사탕을 짜낸 찌꺼기 또는 말린 야자잎 등과 같이 지역적으로 획득이 용이

한 물질을 이용하기도 하는데, 이중 짚이 가장 많이 사용되고 있으며, 가장 효율적이고, 자체중량에 8 - 30배 정도의 기름을 흡착할 수 있다고 알려져 있다[5,9]. Table 2-2 에서는 천연산 재질의 기름 흡착특성을 나타내고 있다[10].

Table 2-2 Properties of floating absorbents

Material	Availability	Ease of application	Oil absorption	Efficiency when wet	Oil leakage	Ease of recovery from water	ease of disposal
straw	++++	++	++++A	+	+	++	+++
untreated sawdust	++++	++++	++B	+	+	++	++
treated sawdust	+++	++++	++B	+++	+++	+	++
pine bark	+++	++++	++B	+++	+++	+	+
peat	+++	+++	+++B	+++	++	+	+++
vermiculite	+	++++	+				
poly-styrene pellets	+	++	+				
poly-styrene foam	++	++	++++B	++++	++++	+++	++++
poly-propylene fiber	++	+++	++++A	++++	++++	++++	+++

A: less effective with thin oils
B: less effective with heavy oils
note : The more pluses, the better
source : Warddly-smith, 1976

- 합성 제질

합성재질은 종류에 따라 상이한 특성을 가지고 있으며, 성분, 밀도 및 흡착공 등을 인위적으로 조절할 수 있다. 현재까지 유출유 흡착제로서 폴리우레탄(polyurethane), 폴리에테르(polyether), 요소훰알데이드(ureaformaldehyde)의 거품, 나일론(nylon), 폴리에티렌(polyethylene) 등과 같은 재질로 만든 섬유와 그리고 상이한 폴리스터(polyster) 재질로 만든 입자 등을 사용하고 있다. 현재 우리나라에서는 해안에서 발생한 유류 오염제거에 PP(polyproprene) 부직포를 주로 사용하고 있으며, 자중의 15-20배의 흡유능을 나타내어 비교적 효율이 높은 기름흡착성을 가지나 가격이 비싸므로, 방제비 절감을 위해서 양식장이나 배양장 및 특수 방제 지역에만 사용하고 있다[7].

2.2.2 화학적 방제기술

유출된 유류를 보다 신속히 확산 및 안정화시키기 위한 것으로 유처리제, 유겔화제, 응축제 등이 있으며, 다음과 같다[5,7].

(1) 유처리제 (Dispersion agents)

일반적으로 계면활성제로 알려져 있으며, 통상 기름 100에 대하여 유처리제 10 - 20%의 사용을 권장하고 있다. 현재까지 외양, 하구 및 연안에서 유류 오염방제에 가장 많이 사용하고 있는 실정이다. 유류가 분산된 후에는 해수의 자연적인 유동 현상에 의하여 분산된 미립자들이 넓게 퍼져 나감으로서 유류 분해 박테리아의 분해율을 증가시킬 수 있으나, 유분이 분해되지 않아 물고기와 조개, 하천 등에 대한 피해가 매우 커지고, 계면활성제의 독성, COD상승, 분해에 걸리는 시간, 동식물에게 남기

는 후유증 등 메카니즘이 아직 해명되지 않았으므로 기름회수가 어려운 경우나 화재의 위험성이 있는 경우에 한해 최후의 방제수단으로 사용하고 있다.

(2) 유겔화제 (Gelling agents)

유겔화제는 근래에 개발된 것인데, 유출유의 잔존탱크에 화학약품을 살포하여 기름을 고형화함으로서 추가적인 유출을 방지하는 방법이다. 유출초기에 조기 응고시켜 확산을 방지할 수 있고, 뜰채나 그물로 쉽게 수거 가능한 장점이 있다. 경유에서 중질유 및 원유까지 사용이 가능하며 해안이나 자갈밭에 포착된 기름을 응고시켜 부착 오염을 경감시킬 수도 있다. 종래의 유겔화제는 아미노산 유도체나 dibenzylidene 유도체를 사용하고 있으며, 최근 폴리우레탄이나 기타 다른 물질을 이용한 유겔화제의 개발에 관한 연구도 활발히 진행 중에 있다. 일반적으로 겔 상태로 만들기 위해서는 겔화제를 첨가하고 잘 혼합해 주어야 하는데, 혼합하기 위해 많은 에너지를 필요로 하기 때문에 사용상의 제약이 따른다.

(3) 응축제 (Herding agents)

응축제는 화학적 순수 액체로서 수면상에서는 기름보다 더 빠른 속도로 급속히 확산되어 엷은 막을 형성한다. 응축제를 유출기름의 외곽에 살포하여 유막의 해면을 일정한 두께로 압축시키고, 압축된 기름을 기타 장비로 수거하여 제거하는 방법이다. 약 6시간 정도의 효력을 유지하지만, 고가이어서 우리나라에서는 사용하지 않고 있다.

2.2.3. 생물학적 방제기술

오염지역이 광범위하고 유출유 제거작업이 곤란할 경우나 사람의 손으로 제거하기 어려운 지역의 경우에 환경복원기술이라 불리우는 생물학적 방제기술이 적용된다. 환경복원에 의한 원유처리를 검토하려면, 우선 미생물의 기질이 되는 원유의 성상을 파악해야 하며, 석유계 탄화수소를 유일한 탄소원으로 삼아 증식할 수 있는 수많은 미생물이 밝혀져 있다. 그 미생물들은 특히 n-파라핀계 탄화수소를 잘 이용한다고 알려져 있고, 유징 상태의 기름을 처리하는데 탁월한 효과를 나타내고 있다[5,10,11].

2.3 유류의 흡착과 분해 메카니즘

2.3.1 유류의 성상

유류는 매우 복잡한 물질로서, 수천 종의 상이한 유기화합물로 구성되어 있고, 생성 연대 및 생성 과정 중의 조건 등에 의하여 구성성분이 매우 다르게 나타난다. 원유에는 탄화수소성분이 대부분을 차지하고 있으며, 이외에도 유황, 질소, 산소 및 유황화합물 등이 함유되어 있다. 일반적으로 유황의 함량이 질소 및 산소의 함량에 비하여 월등하게 높고, 소량이기는 하나 다소의 니켈, 바나듐 및 철 등과 같은 금속 원소도 함유되어 있다.

2.3.2 유류의 흡착 메카니즘

유흡착제의 흡착현상은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 첫째, 흡착제 재질의 표면 특성에 의해 흡착되고 둘째, 유출유의 모관인력(capillary attraction)에 의하여 흡착이 일어난다. 즉, 흡착재질의 구멍에 유류가 유입된 후에 모관력에 의하여 유류가 흡착제의 내부표면으로 유동하게 된다. 단일 분자층(monomolecular layer)으로 된 재질이 이론적으로는 가장 이상적이나 유출유의 점도가 높을수록 주어진 표면에 두껍게 부착 및 흡착되기 때문에, 실제로는 두꺼운 표면을 가진 재질을 사용하고 있다. 이러한 유류의 흡착재질 투과율(rate of penetration)은 모관 반경에 비례하며, 유류의 점도와는 반비례 관계에 있다[5,9].

유류의 점도는 종류와 상태에 따라 매우 다르므로, 흡착 효율성은 흡착재질의 유형이나 성분에 영향을 받지 않으며, 단지 유류의 종류에 지배적인 영향을 받게 된다. 이러한 석유계 탄화수소물질의 흡착에 관한 연구는 미량의 특정물질에 대해 활발히 진행되어 있을 뿐, 해양에 유출된 다종 다양한 복합적인 유류의 흡착모델이나 흡착속도에 관한 연구는 전무한 상태이다. 이는 원유의 특성이 다양하여, 그 종류가 수천 가지에 이르고, 점성에 의해 흡착제간의 흡착과 탈착의 거동 변화와 영향 인자들이 매우 긴밀하게 연관되어 있기 때문이다.

2.3.3 유류의 분해 메카니즘

(1) 유류의 화학적 산화

바다에 떠있는 원유 및 기타 모든 종류의 유류는 대기의 산소와 일광에 의하여 화학적 변화가 일어난다. 광학적인 산화력과 속도는 유류의 상태에 따라 다르게 나타나며, 얇은 유막이나 소적의 상태로 있을 때는 무스 또는 에멀션 상태로 있을 때보다 쉽게 산화되고, 얇은 유막이나 미세한 방울로 분리되어 있는 경우에는 표면적 대 체적의 비율이 증가되어 산소 및 일광에 많이 노출되기 때문에 산화로 인해 제거되는 양은 증가한다. 원유에 색상이 있는 얇은 유막은 상당량의 자외선을 흡수하며, 흡수 강도는 수심이 깊어지면서 감소하나, 대부분의 유류는 해수 표면에 부상하고 있어서 빛에 의한 광화학 반응이 잘 일어난다. 광화학 반응으로 인해 최종 산물로서 저분자 물질과 고분자 물질이 생성되고, 고분자량의 부산물은 라디칼 재결합이나 응축의 과정에 의해 발생된다. 이러한 화합물은 비용해성이고, 접착성인 타르로 되어 상당 기간 표류하게 되지만, 대부분의 저분자 화합물은 유막으로부터 물 속으로 용해되어 쉽게 산화된다. 연구에 의하면, 낮 8시간 동안 0.2톤/㎢가 산화될 수 있다는 결과를 보고하고 있다[5,17,18,17].

(2) 박테리아(bacteria)에 의한 분해

탄화수소의 분해에는 여러 종류의 박테리아들이 관여하고 있으나, 가장 흔히 검출되는 종들은 Alcaligenes 및 Pseudomonads 등과 같은 그람음성(Gram-negative)류와 Micrococci, Corynebacteria, Mycobacteria, Nocardia, Candida 및 Penicillium 등이 알려져 있다. 자연 유류 이외에 유출되는 유류의 유입에 의하여 이들은 급속하게 번식을 하며, 오염 해역에서는 수일 사이에 매우 높은 양으로 번식을 한다. 연구보고에 의하면 지방족 탄화수소는 나프탈렌 계열의 화합물보다 쉽게 미생물에 의하여 분해되며 방향성 화합물은 분해가 매우 저조한 것으로 알려져 있다. 또, peudomonad종은 아스팔트유(asphaltic oil)보다 파라핀 유(paraffin oil)를 더 잘 분해하며, 대부분의 유류분해 미생물들은 n-알칸류를 선택적으로 대사에 이용하여 분해한다고 알려져 있다.

Fig. 2-1은 알칸족의 대사경로를 나타내고 있고, Fig. 2-2은 방향족 물질의 대사경로를 나타내고 있으며, Fig. 2-3은 방향족에 가지가 붙어있는 형태의 유류 대사과정을 나타내고 있다. 나프탈렌의 분해과정은 Fig. 2-4에 나타내었다[9]. 유류가 완전 분해되어 이산화탄소와 물로 분해되기 위해서는 유류 1mg 당 3 4mg의 산소를 필요로 하고, 유류 분해를 촉진시키기 위해, 탄화수소 분해 박테리아를 유전 공학적인 기법을 적용하여 분해율을 증가시키기 위한 많은 연구가 진행 중에 있다[10].

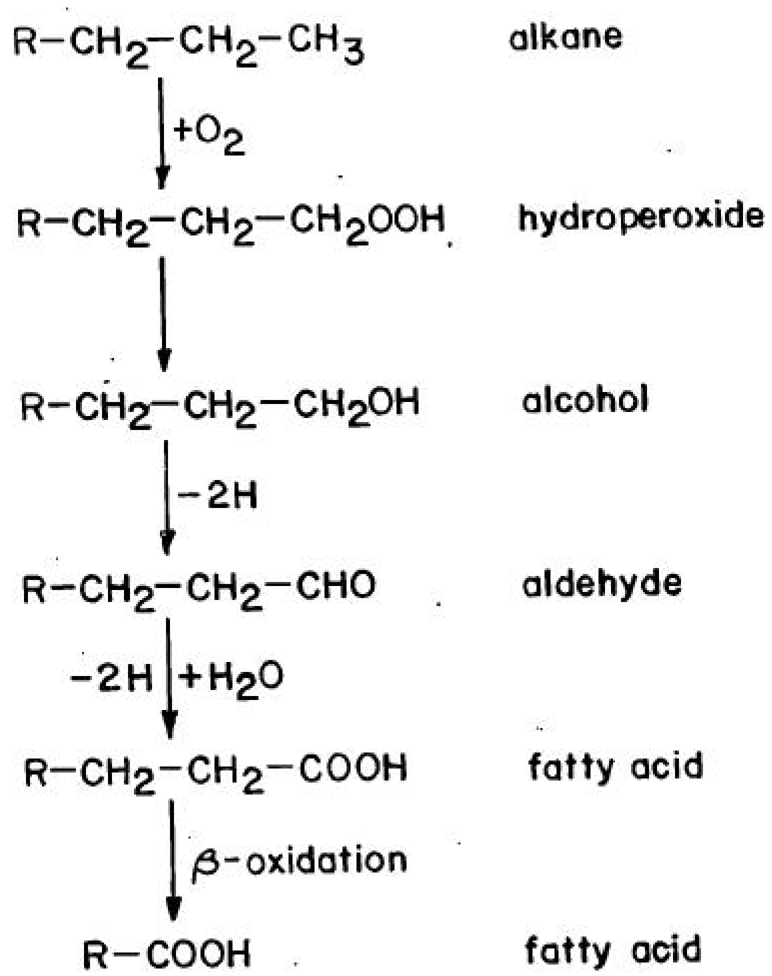

Fig. 2-1 Metabolic pathway for the degradation of an alkane.

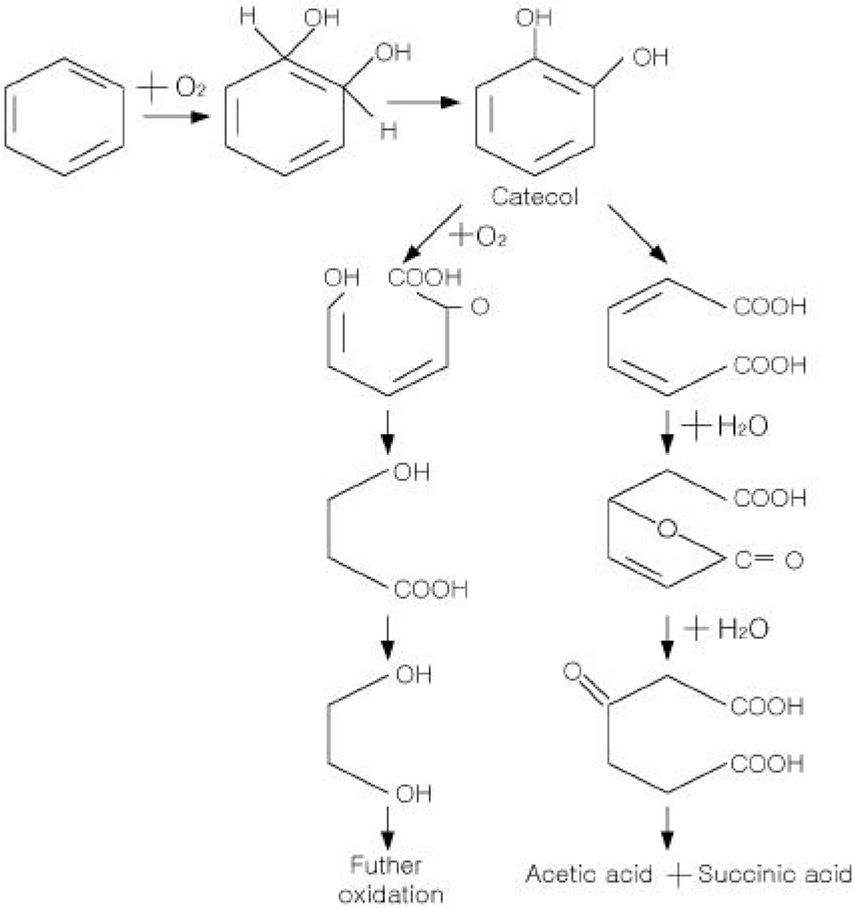

Fig. 2-2 Metabolic pathway for the degradation of an aromatic.

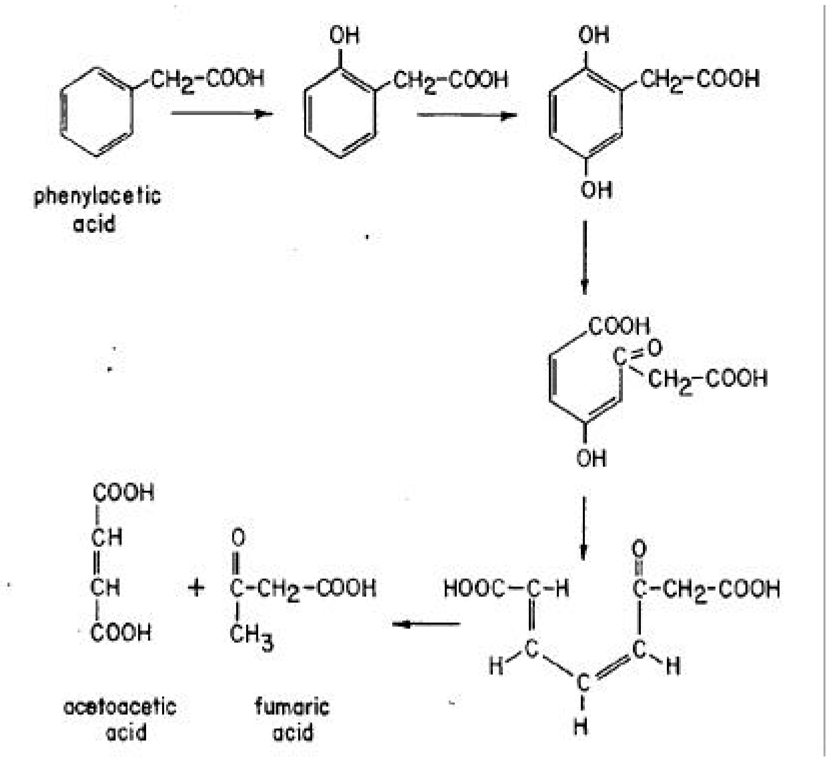

Fig. 2-3 Metabolic pathway for the degradation of side chainaromatic.

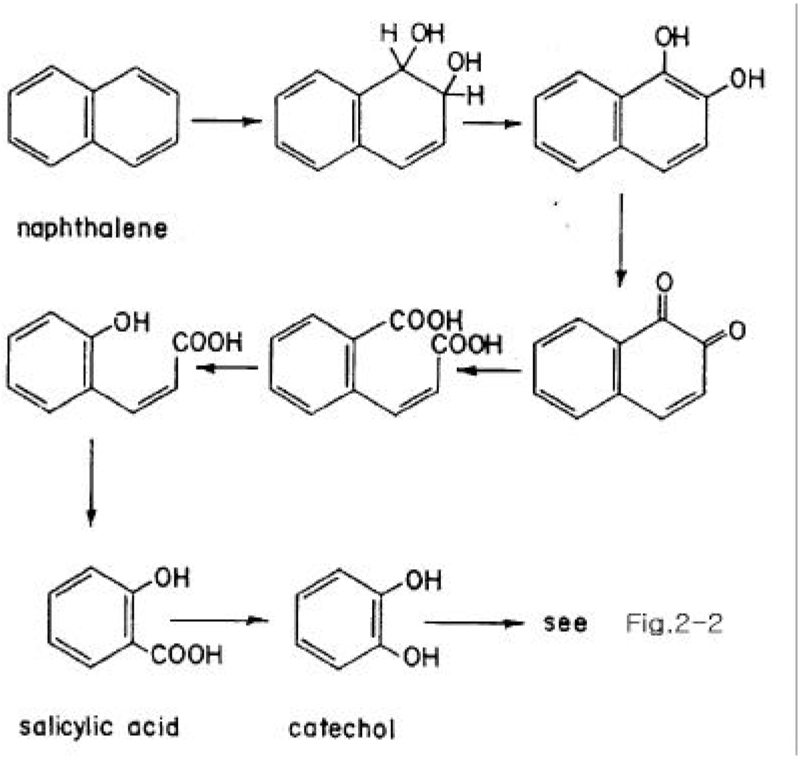

Fig. 2-4 Metabolic pathway for the degradation of naphthalene.

2.4 유흡착제의 소수화처리

유흡착제를 제조하기 위해서는 어떤 재질을 원료로 사용하느냐에 따라 적용되는 소수화처리 방법이 달라지기 때문에, 재질의 종류는 소수화처리방법에 있어서 매우 중요한 인자가 된다. 일반적으로 유흡착제의 원료는 크게 무기물질과 유기물질 그리고 합성물질로 나눌 수 있는데, 각각의 종류에 따라 물을 흡수하는 성질과 기름을 흡수하는 성질이 다르기 때문에, 소수화처리의 유무와 적용방법이 달라지게 된다. 그러나, 거의 모든 재질이 소량의 물을 흡수하여 풍력이나, 조류, 바람 등의 물리적 힘에 의해 침전되기 때문에, 반드시 소수화처리를 거쳐야 한다.

일반적인 소수화처리 방법은 약품을 통한 화학적 처리가 대부분이다. 이러한 화학적 처리는 현재 유통되고 있는 거의 모든 유흡착제에 적용되고 있으며, 사용하는 약품에는 에스테르, 파라핀, 로진 등이 있으나, 첨가약품비용이 크고, 첨가약품비에 따라 소수화의 차이가 큰 단점이 있다. 천연산 원료인 Peat-moss로 제조한 Sphagsorb의 경우는 열처리를 하여 소수성을 갖게 하는데, 이때, 열처리 온도와 열처리 시간이 중요한 운전인자가 된다. 이러한 열처리는 유기물의 가열변화에 보다 안정된 결합으로의 재편성을 가져오는 분해, 중축합, 방향족 환화 등 탄소가 농축되는 일련의 다종 다양한 화학반응의 총칭이라 할 수 있으며, 재질의 무기 및 휘발성 불순물의 탈착 및 제거와 세공 용적 및 표면적이 증가되어 많은 양의 기름을 흡수 할 수 있게 된다. 또한 가공 방법이 간단하며, 신속히 수행할 수 있는 장점을 지니고 있다. 본 연구에서는 소수화방법으로서 열처리를 하였다. 솔잎 자체 내에 소수성기인 리그닌 성분이 다량 존재하고 있어서, 열을 가해주면, 리그닌이 증발 및 재결합 등의 반응을 일으키게 되어 솔잎 내부로 고루 분포하게 된다.

제 3장 실험 및 장치

3.1 재료

본 연구에서는 여러 종류의 낙엽솔잎과 볏짚을 이용하여 유흡착제를 제조하였으며, Peat-moss를 원료로 하여 제조한 Sphagsorb와 비교하여 실험하였다. 유흡착제의 원료로 사용한 낙엽솔잎과 볏짚은 선별하여 햇빛에 말린 후, 자체 제작한 열처리장치를 통해서 열처리하고, 분쇄하여 입도 크기를 각각 150㎛이하, 150㎛ - 500㎛, 500㎛ - 1180㎛로 분류하여 실험에 사용하였다. 입자의 크기가 작을수록 비표면적과 세공용적이 증가하기 때문에, 효과적이며 적합한 유흡착제 재질의 크기를 선정할 수 있기 때문이다. 낙엽솔잎의 종류는 경주 남산에서 채취한 리끼다송(Pinus Rigida)과 육송(Pinus Densiflora), 그리고 한국해양대학교내에서 채취한 해송(Pinus Thunbergui)과 부식솔잎이다. 볏짚은 문헌상에서 뛰어난 흡유재질로 보고하고 있기 때문에 볏짚도 병행하여 실험하였다.[5] 입자크기의 분류는 한국공업규격(KS)에 따라 분류한 체를 사용하였다.

3.2 실험장치

본 연구에서 사용한 열처리장치는 Fig. 3-1과 같으며, 온도조절장치와 송풍기를 설치하여 운전하였다. 열처리온도는 120℃, 150℃, 180℃, 210℃로 하였으며, 열처리시간은 30분, 60분, 90분으로 하여 열처리 한 후, 각 재질의 흡수량 및 흡유량의 변화를 관찰하였다.

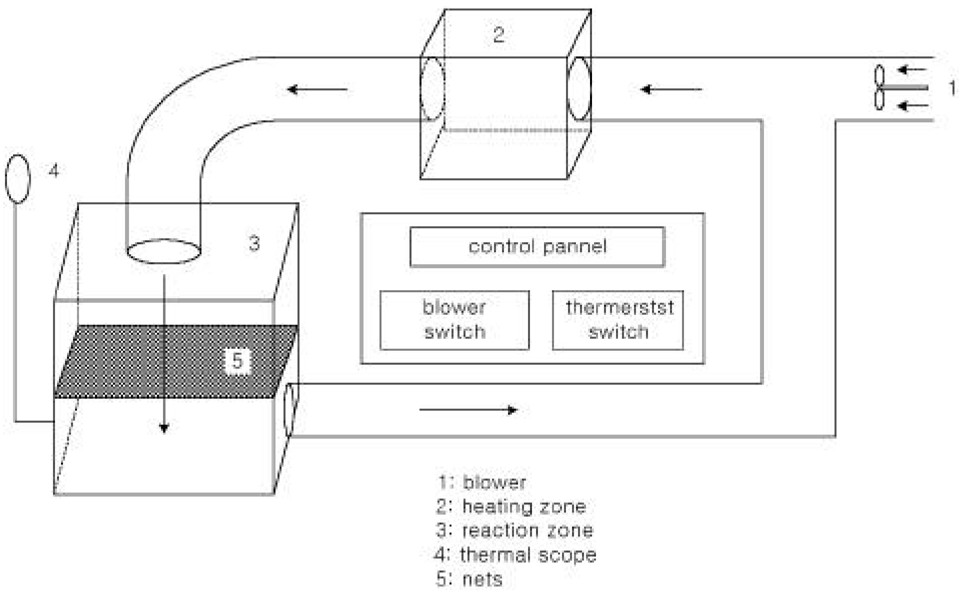

Fig. 3-1 Schematic diagram of manufacture equipment.

3.3 분석 항목 및 방법

3.3.1 흡수량 및 흡유량 실험

본 연구에서는 낙엽솔잎과 볏짚을 이용하여 제조한 유흡착제의 흡수량과 흡유량을 평가항목으로 하여 실험하였다. 실험방법은 해양경찰청 해양오염방지자재·약재의 성능시험기준 및 검정기준에 근거하여 실험하였다[16]. 100㎛ 철망을 사용하여 가로, 세로, 높이를 각각 7cm× 7cm× 2cm의 크기로 제작한 후, 유흡착제 3g을 정확히 달아 철망 위에 투입하여 수면과 중유B 유면에 5분간 흡착시키고, 5분간 정치시킨 후, 그 무게를 측정하여 유흡착제 1g당 또는 $1cm^3$당 흡유량 및 흡수량을 산정하였다. 철망에 잔존하는 기름의 양을 고려하기 위해 철망을 기름에 충분히 적신 뒤, 5분간 정치한 후, 그 철망의 무게를 공시험 값으로 하였으며, 다음 식에 의해 흡유량 및 흡수량을 산출하였다. 미국, 캐나다, 호주 등지에서는 흡유량을 3g/g이상, 흡수량을 1g/g이하로 규정하고 있다.

$$\text{흡유량 } g/g \text{ or } g/cm^3 = \frac{A-B-C}{C} \text{ or } \frac{A-B-C}{D} \qquad (3.1)$$

여기서, A : 흡유 후의 총 중량, g

B : 공 시험 후의 철망의 무게, g

C : 유흡착제의 무게, g

D : 유흡착제의 부피, g

$$\text{흡수량}, g/g = \frac{\alpha-\beta-\gamma}{\gamma} \qquad (3.2)$$

여기서, α : 흡수후의 총 중량, g

β : 공시험 후의 철망의 무게, g

γ : 유흡착재 무게, g

3.3.2 소각 실험

본 연구에서 수행한 실험방법은 해양경찰청고시(제1997-45호) 해양오염방지자재ㆍ약제의 성능시험기준을 근거로 하여 실험하였으며, 실험방법은 다음과 같다.

KS M 2027(원유 및 석유제품 황분시험방법)중 연소관식 시험방법에 표시되어 있는 전기로에 연소관(투명석영유리 외경27 30mm×길이 900mm)을 설치하여 그 한쪽 끝으로부터 고순도 산소를 분당 3ℓ씩 보내고, 다른 끝에 흡수액(NaOH 2%W/V)150㎖를 넣은 가스채취주머니(10ℓ용)로 연소가스를 채취하였다. 이때의 연소관 온도는 800℃로 하고 기름을 함유한 유흡착재 0.2g을 연소보트(KS M 2060, 너비 약 12mm×높이 약 10mm × 길이 약 80mm)에 신속히 삽입하여 연소시킨 후, 연소가스를 채취하여 그 주머니를 연소관으로부터 떼어내고 충분히 흔들어 준 후, 주머니내의 가스를 흡수액에 흡수시켜 피리딘 피라조논법(KS M 2104 배가스 중의 시안화수소 분석방법)에 의하여 시안화수소를 정량하였다. 이때의 해양경찰청에서의 판정기준은 연소하여 시안화수소가 유흡착재 1g 당 0.8㎖이하로 규정하고 있으며, 시료로 선택한 재료는 가공공정을 거친 솔잎과 볏짚을 대상으로 하였다.

3.3.3 용출성분의 생분해성 실험

낙엽솔잎 200g을 증류수 20ℓ에 넣고 교반기를 사용하여 7일동안 2000rpm에서 교반시킨 후, GF/C를 사용하여 여과한 액를 시료로 사용하였다. 준비된 시료를 적당히 희석하여 TOC로서 100mg/ℓ가 되도록 하고, 500㎖의 양을 취한 후, 활성슬러지 100mg/ℓ를 준비된 시료에 첨가하여 전량을 1ℓ로 하고 교반시키며 7일간 TOC를 측정하였다. 또한 활성슬러지의 활성도를 평가하기 위해, Glucose와 Aniline을 각각 TOC로서 100mg/ℓ가 되도록 제조하고, 활성슬러지 100mg/ℓ를 Glucose와 Aniline에 첨가하여 전량을 1ℓ로 한 후, 위의 시료와 동일하게 7일간 TOC농도를 측정하였다. 동일한 조건을 유지시키기 위해 Jar-tester를 사용하였으며, 상온에서 100rpm으로 교반시키며 실험하였다. sample의 채취는 전량의 5% 이내로 하여 여과지에 걸러 TOC 농도를 측정하였다. TOC 농도의 측정은 연소법 중에서 백금촉매를 이용한 CO_2 정량법으로 SHIMADZU사의 TOC-5000A 기기를 사용하여 측정하였고, 시료의 생분해도는 다음 식에 의해 산출하였다.

$$D = \frac{S_0 - S_7}{S_0} \times 100 \qquad (3.3)$$

여기서, D : 생분해도 (%)

S_0 : 초기의 혼합액의 TOC 농도, mg/ℓ

S_7 : 7일후의 혼합액의 TOC 농도, mg/ℓ

제 4장. 결과 및 고찰

4.1 흡수량 및 흡유량 평가

4.1.1 각 재질의 흡유량 평가

낙엽솔잎과 볏짚을 열처리하지 않은 상태에서 흡유량 실험을 하였다. 재질의 종류에 따라 단위 중량당 흡유량과 단위 부피당 흡유량이 약간씩 다른 양상으로 나타났으며, 그 결과를 Fig. 4-1과 Fig. 4-2에 나타내었다. 단위 중량당 흡유량을 살펴보면, 볏짚이 7.8-8.2g/g으로 가장 높은 흡유량을 가지는 것으로 나타났고, 해송의 낙엽솔잎이 3.2-3.1g/g, 리끼다송 및 육송의 낙엽솔잎이 2.3-2.5g/g으로 나타났으며, 볏짚과는 큰 폭의 흡유량 차이를 나타내고 있다. 단위부피당 흡유량에 있어서도 볏짚이 가장 높게 나타나고 있으나, 단위 중량당 흡유량과 같이 큰 폭의 차이를 나타내는 것이 아니라 근소한 값의 차이를 내고 있다. 해송의 낙엽솔잎과 볏짚이 육송과 리끼다송의 낙엽솔잎보다는 다소 높은 단위 부피당 흡유량을 지니고 있다. 볏짚의 재질이 낙엽솔잎보다 많은 양의 기름을 흡유하고 있는 이유는 볏짚과 낙엽솔잎의 다공성 차이에 기인하는 것으로 사료된다. 부식솔잎의 경우는 다른 재질들과 비교적 현저한 차이를 보이고 있는데, 부식과정에서 공극의 마모와 세공의 기름응집력이 저하되었기 때문으로 판단된다. 입자의 크기가 작으면, 비표면적이 증가하여 빠른 시간 내에 많은 양의 기름을 흡유할 수 있으나, 본 실험에서 적용한 흡유시간 5분이내에서는 기름이 입자내부로 이동하여 재질에 흡착되는데 충분한 시간이기 때문에 입자크기에 따라 큰 폭의 차이를 나타내지 않는 것으로 판단된다.

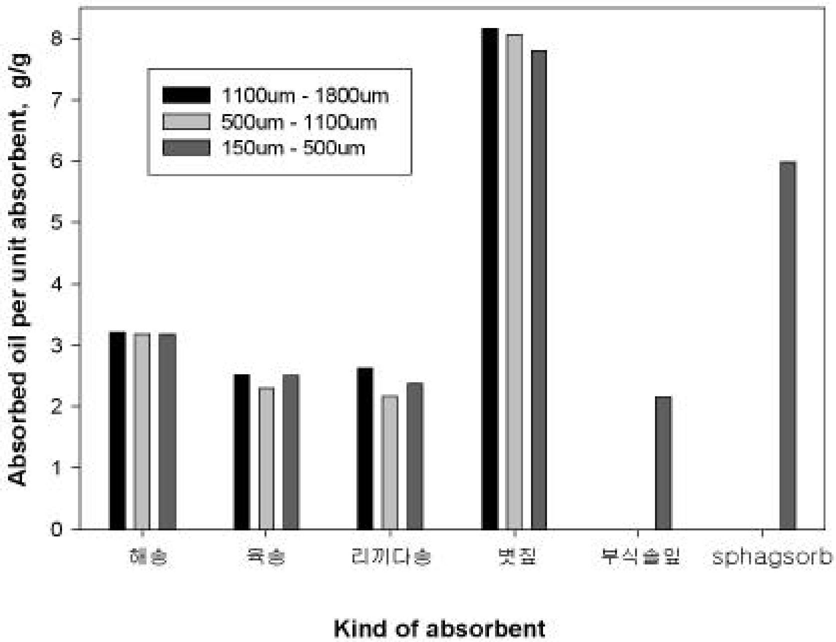

Fig. 4-1 Comparison of oil sorption from one gram of oil absorbents at each size of particle.

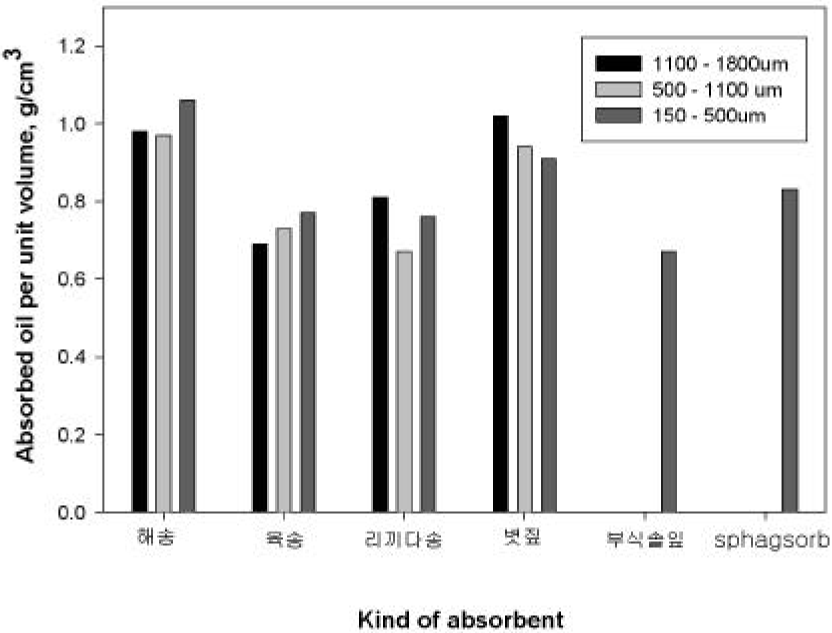

Fig. 4-2 Comparison of oil sorption from one cm^3 of oil absorbents at each size of particle.

4.1.2 각 재질의 흡수량 평가

각 재질의 흡수량 실험 결과를 Fig. 4-3에 나타내었다. 살펴보면, 볏짚의 흡수량이 약 7.9g/g으로 가장 높고, 낙엽솔잎은 볏짚의 1/2인 약 4g/g 정도로 거의 일정한 수준의 흡수량을 보이고 있다. 크기에 따른 흡수량은 약간씩 차이를 보이고 있으나, 그다지 크게 차이를 나타내고 있지 않기 때문에 재질의 크기에 따른 흡수량의 차이는 없는 것으로 판단된다. 볏짚의 흡수량이 낙엽솔잎보다 큰 이유는 볏짚이 다공성 물질인 동시에 친수성이 풍부하기 때문인 것으로 판단된다.

본 실험에서 사용한 볏짚 및 낙엽솔잎과 대조군인 sphagsorb와의 흡수량 차이가 비교적 큰 폭의 차이를 보이고 있으므로, 볏짚이나 낙엽솔잎을 소수화처리를 하지 않은 상태로 사용하기에는 무리가 있을 것으로 판단된다.

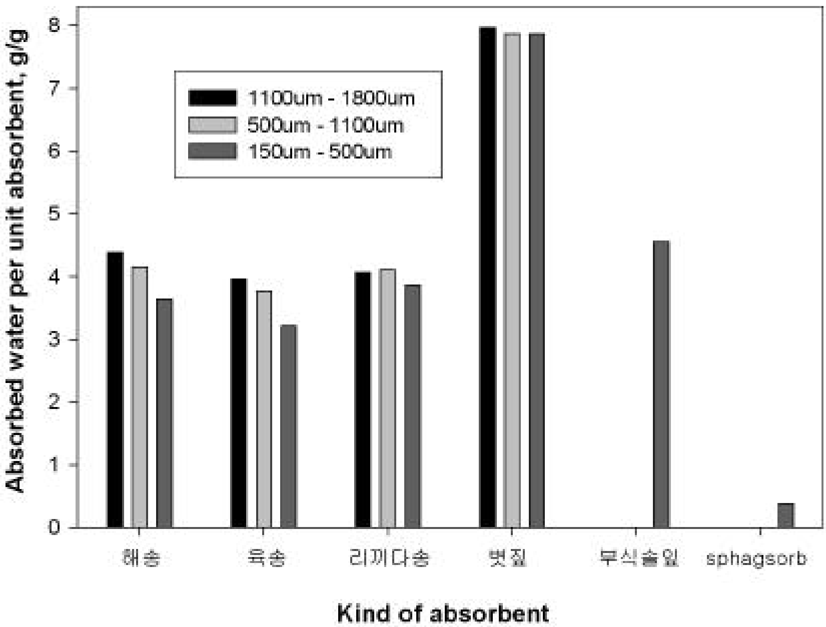

Fig. 4-3 Comparison of water sorption from one gram of oil absorbents at each size of particle.

4.1.3 흡유능/흡수능의 비교

각 재질의 흡유능에 있어서는 낙엽솔잎 중에서는 해송의 낙엽솔잎이 다른 낙엽솔잎들과 비교했을 때, 비교적 높은 흡유능을 보이고 있으며, 그 결과를 Fig. 4-4에 나타내었다. 특히 재질의 크기가 150㎛-500㎛에서 가장 높은 흡유능을 나타내고 있다. 볏짚의 경우에는 미세한 차이이기는 하나 1100㎛-1800㎛에서 가장 높은 흡유능을 보이고 있다. 대조군으로 사용한 sphagsorb의 경우는 15.74g/g의 높은 흡유능을 가지는 것으로 나타났다. 낙엽솔잎이나 볏짚이 sphagsorb와 비교하였을 때, 큰 차이를 보이고 있으므로 솔잎이나 볏짚을 그대로 유흡착제 원료로 사용하기에는 무리가 있을 것으로 판단되며, 적절한 소수화처리를 거쳐야 할 것으로 사료된다. 본 연구의 흡유량 및 흡수량 실험결과를 Table 4-1에 나타내었다.

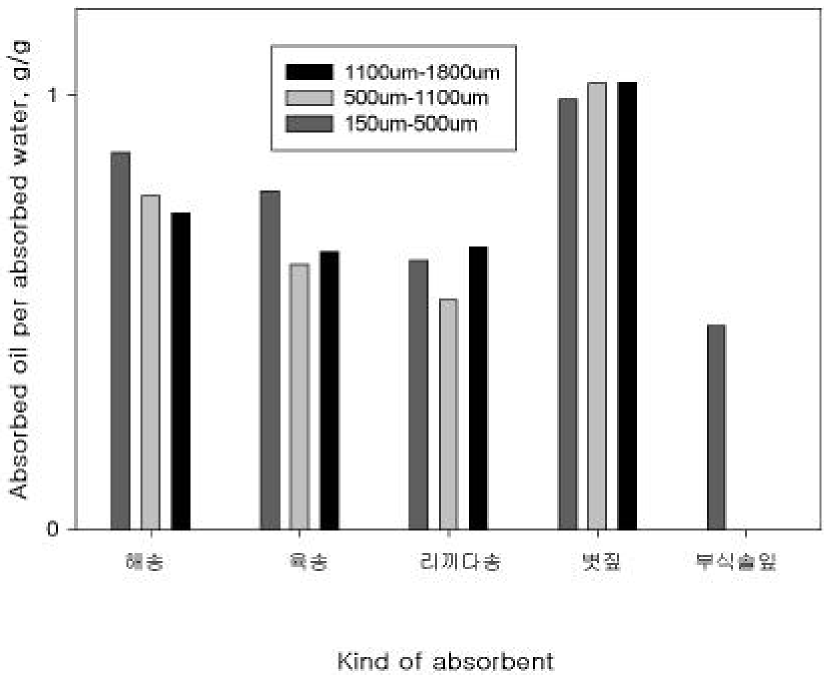

Fig. 4-4 Comparison of oil absorbility of oil absirbents at each size of particle.

Table 4-1. The results of sorption test in various materials

Kinds of materials	Size	Absorbed Oil Mass		Absorbed Water Mass (g/g)	oil absorbility (g/g)
		g/g	g/cm³		
Pinus thunbergui's leaves (해송)	1100 - 1800 ㎛	3.21	0.98	4.38	0.73
	500 - 1100 ㎛	3.18	0.97	4.14	0.77
	150 - 500 ㎛	3.18	1.06	3.64	0.87
Pinus densiflora's leaves (육송)	1100 - 1800 ㎛	2.52	0.69	3.96	0.64
	500 - 1100 ㎛	2.30	0.73	3.76	0.61
	150 - 500 ㎛	2.51	0.77	3.21	0.78
Pinus rigida's leaves	1100 - 1800 ㎛	2.63	0.81	4.06	0.65
	500 - 1100 ㎛	2.17	0.67	4.1	0.53
	150 - 500 ㎛	2.38	0.76	3.85	0.62
Straw	1100 - 1800 ㎛	8.16	1.02	7.93	1.029
	500 - 1100 ㎛	8.07	0.94	7.85	1.028
	150 - 500 ㎛	7.8	0.91	7.85	0.99
Rotten leaves	150 - 500 ㎛	2.16	0.67	4.55	0.47
peat-moss (sphagsorb)	150 - 500 ㎛	5.98	0.83	0.38	15.74

4.2 열처리를 통한 흡유량 및 흡수량 변화

4.2.1 낙엽솔잎의 흡유량 및 흡수량 변화

열처리 한 낙엽솔잎은 150㎛ 500㎛의 크기를 가진 해송이며, 가공온도와 반응시간에 따른 단위 중량당 흡유량의 변화와 단위 부피당 흡유량 변화를 각각 Fig. 4-5과 Fig. 4-6에 나타내었다. 가공온도 150℃와 180℃에서는 반응시간 60분까지 흡유량이 증가하고 있음을 보여주고 있는 반면에, 가공온도 210℃에서는 반응시간 30분을 기점으로 하여 흡유량이 감소하고 있는 것으로 나타났다. 가공온도 210℃와 120℃를 제외한 나머지 온도조건에서는 반응시간 30분까지 급속한 흡유량의 증가를 보이다가, 반응시간 60분에서는 점차 증가폭이 감소하고 있는 것을 보여주고 있다. 또한 가공온도 120℃와 150℃의 경우에서는, 반응시간 30분까지는 흡유량이 증가하다가, 반응시간이 증가할수록 흡유량이 소폭적으로 감소하였다. 그러나 그 차이가 각각 0.03g과 0.1g의 미세한 감소를 나타내고 있는 것으로 볼 때, 가공온도 120℃와 150℃의 조건에서는 반응시간 30분에서 흡유량이 최대가 되며, 이와 같은 온도 조건에서 더 이상의 흡유량 증가는 어려울 것으로 판단된다. 또, 온도 조건 180℃에서는, 반응시간 60분까지 흡유량이 계속적으로 증가하고 있고, 60분에서 가장 높은 흡유량을 가지는 것으로 나타났다. 단위부피당 흡유량도 동일한 결과를 보여주고 있다. 흡수량의 변화는 가공온도와 반응시간에 따라 일정하게 감소하고 있는 것으로 나타났는데, 그 결과를 Fig. 4-7에 나타내었다. 반응시간 30분까지는 모든 온도조건에서 큰 폭의 흡수량 감소를 나타내고 있으며, 온도조건 120℃를 제외한 나머지 온도조건에서는 반응시간 30분에서 흡수량이 단위 질량당 1g이하의 흡수량을 가지는 것으로 나타났다.

열처리를 하지 않은 것과 비교하였을 때, 약 3.0g/g 이상의 흡수량 감소 효과를 보이고 있으며, 이러한 실험결과를 Table 4-2에서 제시하였다.

낙엽솔잎의 흡유량과 흡수량의 비는 Fig. 4-8에 나타내었다. 120℃이상의 온도 조건에서는 30분까지 급격한 흡유능의 증가를 보이고 있으나, 반응시간이 증가할수록 증가폭이 점차 감소하는 경향을 보여주고 있다. 120℃에서도 흡유능은 낮은 기울기의 증가율을 보여주고 있으며, 다른 온도 조건과는 달리 다소 낮은 흡유능을 보이고 있다.

Table 4-2. The results of oil and water sorption test of pine leaves after heat treatment (size : 150 - 500 ㎛)

Treating Conditions		Absorbed Oil Mass		Absorbed Water Mass (g/g)	Oil Absorbility (g/g)
Temperature (℃)	Reaction Time (min)	g/g	g/cm³		
120	30	3.47	1.06	1.28	2.71
	60	3.65	1.03	1.05	3.19
	90	3.44	1.05	0.98	3.51
150	30	3.64	1.11	0.73	4.99
	60	3.62	1.11	0.71	5
	90	3.57	1.09	0.7	5.1
180	30	3.74	1.14	0.73	5.12
	60	3.79	1.16	0.65	5.83
	90	3.47	1.04	0.53	6.55
210	30	3.68	1.10	0.67	5.49
	60	3.54	1.06	0.57	6.21
	90	3.24	0.93	0.41	7.9

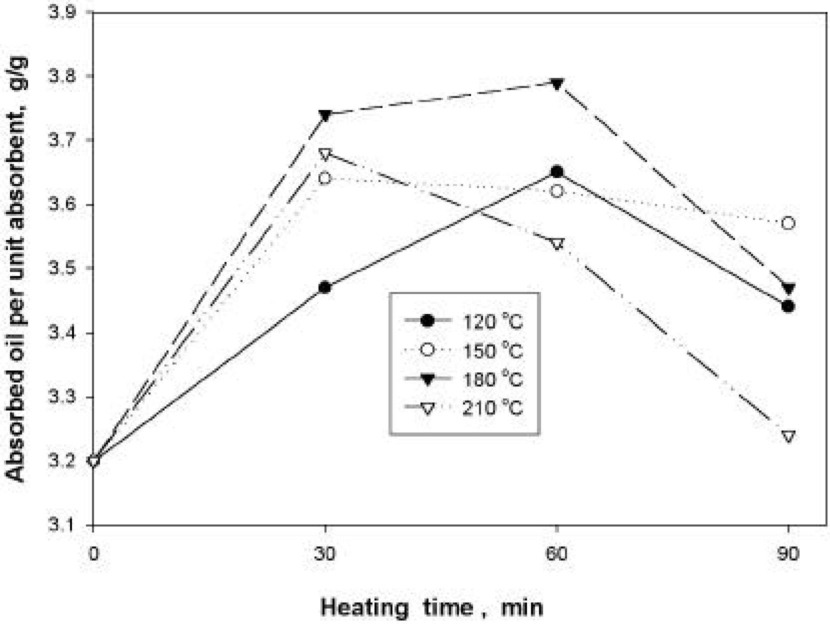

Fig. 4-5 Relationship between oil sorption from one gram of pine leaves and heating time in accordance with temperature.

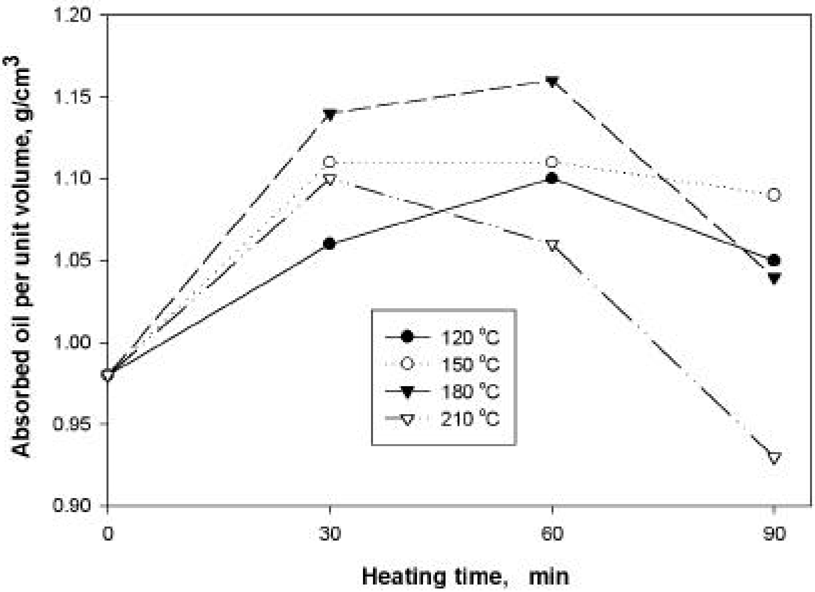

Fig. 4-6 Relationship between oil sorption from one cm^3 of pine leaves and heating time in accordance with temperature.

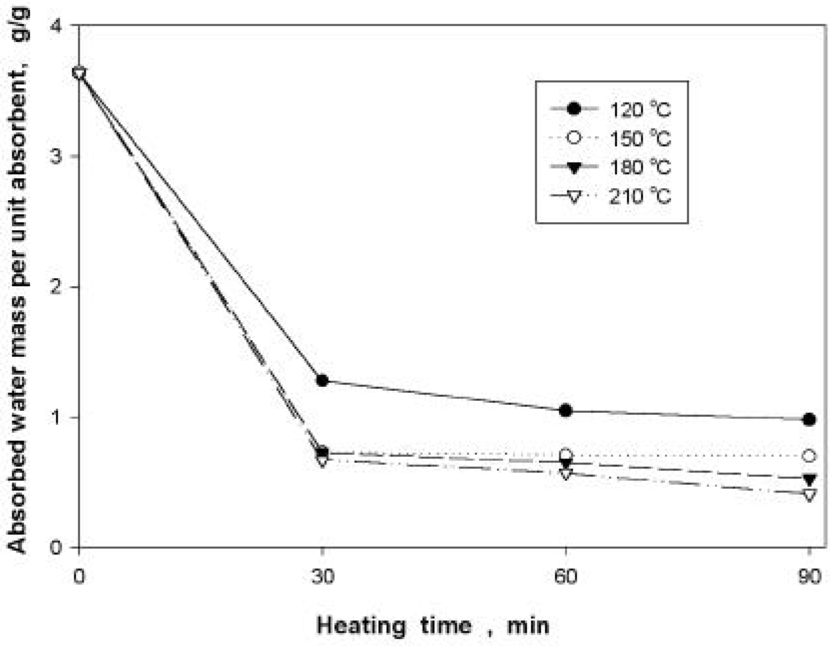

Fig. 4-7 Relationship between water sorption from one gram of pine leaves and heating time in accordance with temperature.

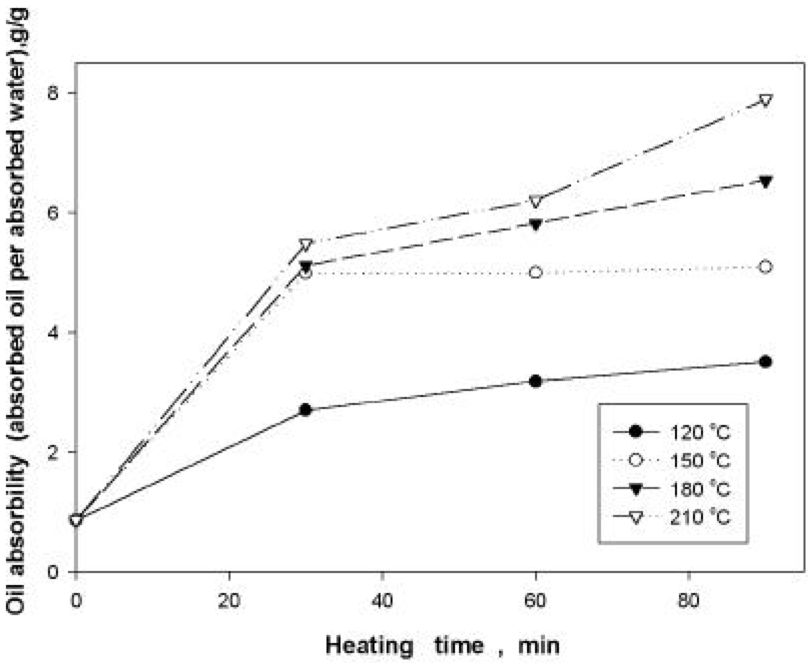

Fig. 4-8 Comparison of oil absorbility of pine leaves between heating time and temperature.

4.2.2 볏짚의 흡수량 및 흡유량 변화

볏짚의 경우는 흡유량의 감소와 흡수량 증가의 결과를 보이고 있는데, 그 결과를 각각 Fig. 4-9과 Fig. 4-10에 나타내었다. 먼저 단위 중량당 흡유량 변화에 대해 살펴보면, 반응시간과 가공온도를 증가시킬수록 볏짚의 흡유량은 낮아지고 있는데, 120℃와 150℃, 180℃의 온도조건에서는 비슷한 감소량을 나타내고 있으며, 반응시간이 클수록 감소폭은 조금씩 증가함을 보여주고 있다. 가공온도 210℃의 조건에서는 반응시간에 따라 거의 일정한 기울기를 가지고 감소하고 있음을 보여주고 있고, 최종적으로 반응시간 90분에 이르러서는, 120℃에서 210℃까지 각 온도별로 흡유량이 각각 7.23g/g, 6.74g/g, 5.84g/g, 3.77g/g을 가지는 것으로 나타났다. 단위 부피당 흡유량 변화 역시 단위 중량당 흡유량와 같은 결과를 보이고 있다.

볏짚에 있어서 흡수량 변화는 낙엽솔잎과는 달리 가공한 것이 하지 않은 것보다 높은 흡수량을 보이고 있으며, Fig 4-11에 나타내었다. 선형적으로 비교적 일정한 증가율을 나타내고 있다. 210℃의 온도조건에서는 반응시간 60분을 기점으로 하여 증가폭이 급속히 증가하다가 60분 이후부터 나타난 흡수량의 증가는 미미하였다. 볏짚의 재질이 이러한 흡유량 감소와 흡수량 증가를 나타내고 있는 이유는 열처리에 의해 공극의 마모가 크고, 휘발성 탄화수소 성분이 휘발되어 전반적으로 소수성보다는 친수성에 가까운 성질을 나타내고 있기 때문인 것으로 사료된다. 볏짚의 흡유능 변화는 흡수량 증가와 흡유량 감소로 인해 감소하였다. 그 결과를 Fig. 4-12에 제시하였고, 볏짚의 흡유량 및 흡수량 변화 실험결과를 Table 4-3에 나타내었다.

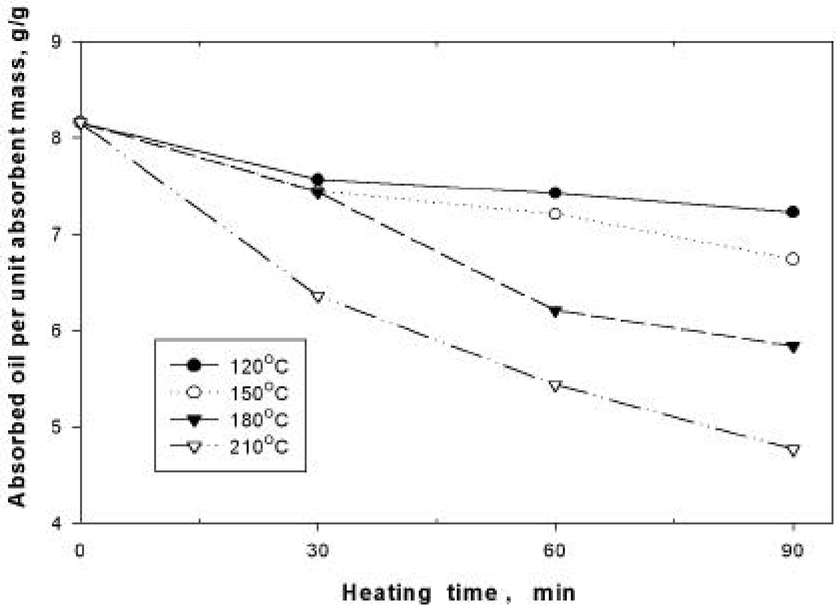

Fig. 4-9 Relationship between oil sorption from one gram of straw mass and heating time in accordance with temperature.

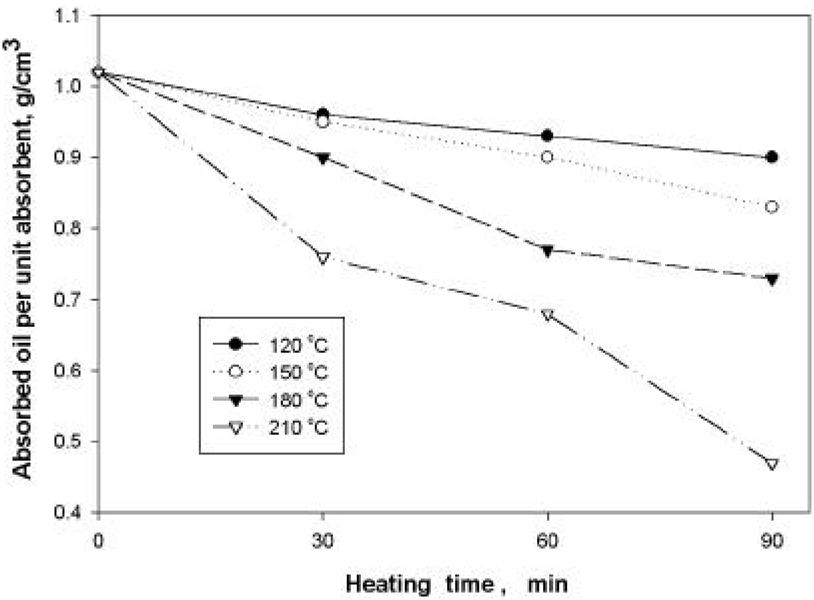

Fig. 4-10 Relationship between oil sorption from one cm^3 of straw and heating time in accordance with temperature.

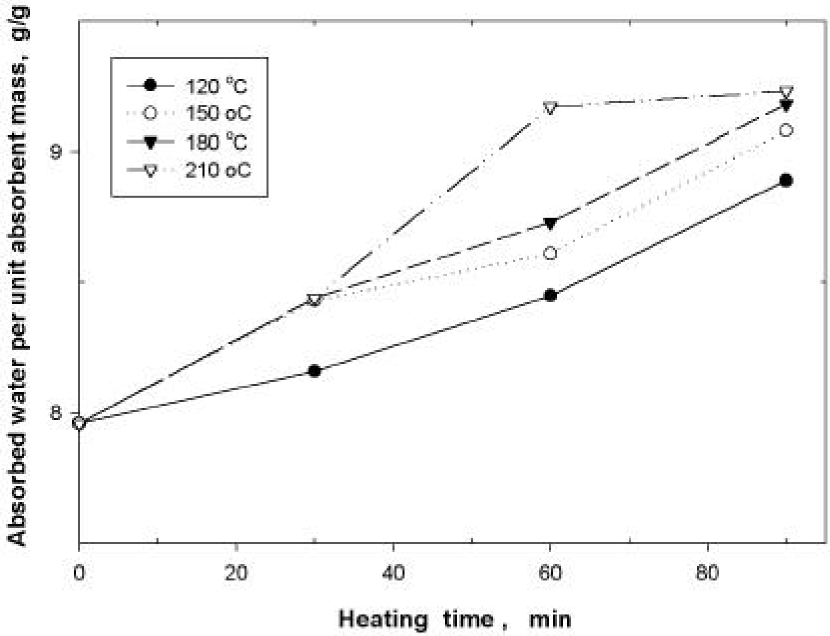

Fig. 4-11 Relationship between water sorption from one gram of straw and heating time in accordance with temperature.

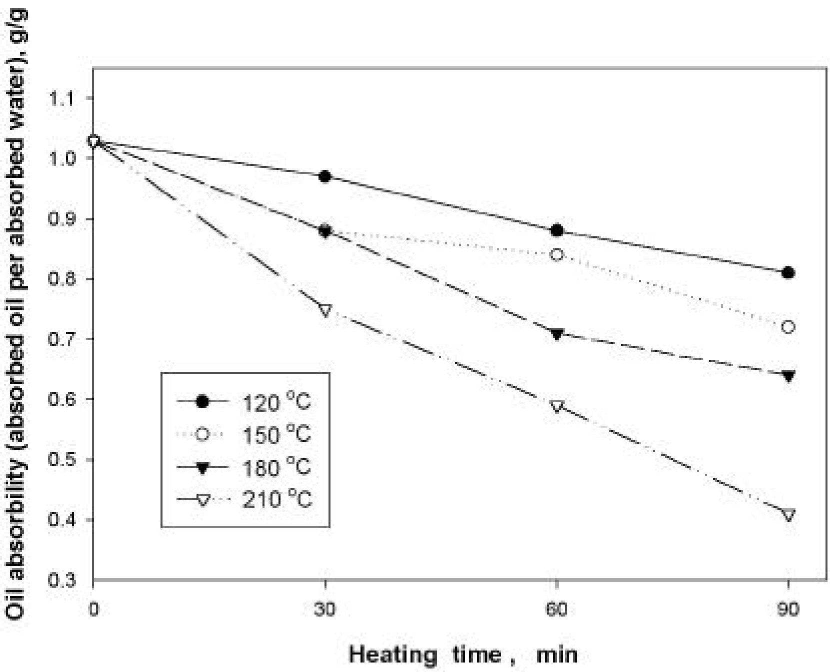

Fig. 4-12 Comparison of oil absorbility of straw between heating time and temperature.

Table 4-2. The results of oil and water sorption test of straw after heat treatment (size : 1100 - 1800 ㎛)

Heating conditions		Oil absorbility		Water absorbility g/g	Oil absorbility g/g
Temperature ℃	Reaction time, min	g/g	g/cm³		
120	30	7.57	0.96	8.16	0.97
	60	7.43	0.93	8.45	1.15
	90	7.23	0.90	8.89	1.23
150	30	7.45	0.95	8.43	1.00
	60	7.21	0.90	8.61	1.16
	90	6.74	0.83	9.08	0.25
180	30	7.44	0.90	8.44	1.15
	60	6.21	0.77	9.73	1.08
	90	5.84	0.73	9.18	1.17
210	30	6.36	0.76	8.44	1.17
	60	5.44	0.68	9.17	1.05
	90	3.77	0.47	9.23	0.73

4.3 소각 실험 평가

소각실험을 수행한 결과, 솔잎성분이 0.07㎖/g, 볏짚이 0.09㎖/g로 매우 양호한 결과를 얻었다. 기준치 0.8㎖/g에 비해 10배정도 낮은 값을 보이는 것으로 보아 소각처분에 뛰어난 안정성을 보이고 있음으로 사료된다. 실험 결과를 Fig. 6-1에 나타내었다.

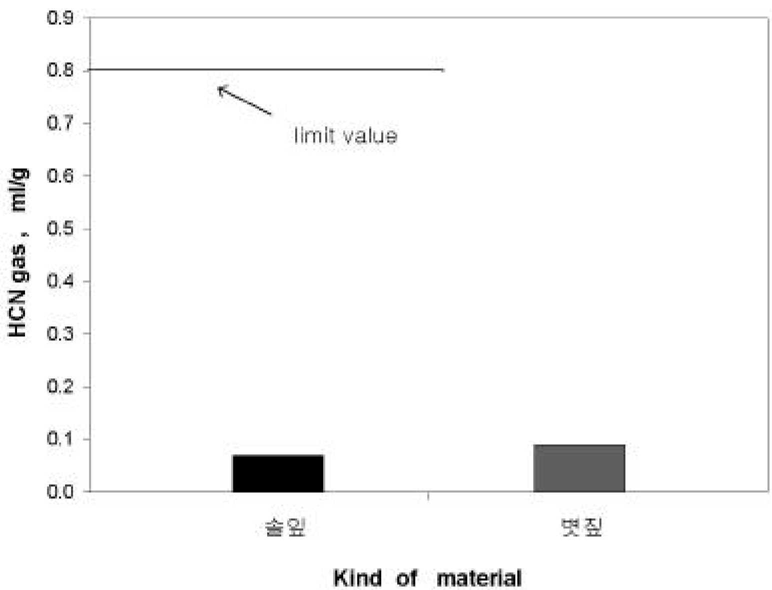

Fig. 4-13 Hydrogen cyanide concentration of oil-absorbents.

4.4 용출성분의 생분해성 평가

4.4.1 솔잎성분의 용출 실험

시간에 따라 용출된 유기탄소 양을 측정하여 Fig 4-14에 나타내었다. 낙엽솔잎의 용출량은 15시간까지 매우 빠른 속도로 증가하고 있으나, 용출시간 30시간을 기점으로 증가율이 감소하여 일정한 TOC 농도를 유지하고 있다. 이러한 결과로 볼 때, 솔잎흡착제는 30시간이내에 대부분의 용출이 일어난다고 할 수 있으며, 그 농도는 약 150mg/ℓ로서 솔잎흡착제 1g당 용출되는 최대유기탄소량은 0.015g/g으로 계산된다. 이것은 솔잎흡착제의 약 1.5%에 해당하는 양이다. 그러나, 실제 해양에서는 여러 종의 물질이 함유되어 있어서 솔잎흡착제의 용출물질 용해도가 훨씬 낮으며, 용출을 야기시키는 혼합력 역시 훨씬 작기 때문에, 해양에 유출되는 유기탄소의 양은 극히 미량일 것으로 사료된다.

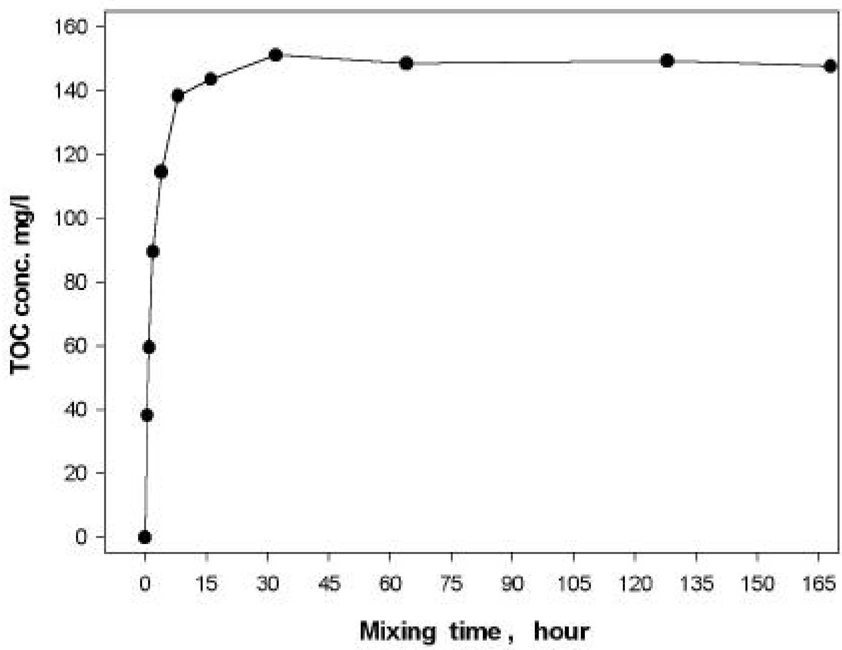

Fig. 4-14 Extration TOC concentration of pine leaves.

4.4.2 낙엽솔잎의 용출성분과 대조군의 분해도 평가

각 물질의 분해도는 초기반응에 의해 크게 좌우되는 경향을 보여주고 있는데, 솔잎흡착제에서 용출된 시료와 glucose 및 aniline의 분해과정을 Fig. 4-15에 나타내었고, 생분해율를 Fig. 4-16에 나타내었다. glucose와 솔잎흡착제에서 용출된 시료에서는 초기에서 10시간까지는 급속한 분해를 나타내고 있으나, 점차적으로 감소하여 40시간 이후부터는 완만한 기울기를 가지고 감소하는 결과를 보이고 있다. 10시간을 지난 후에는 조금씩 차이를 보이고 있으나, 시간이 경과할수록 그 차이는 줄어들어 거의 비슷한 분해율를 나타내고 있다. aniline의 경우는 이들보다 완만한 분해속도를 보이고 있고, 10시간까지는 비교적 빠른 속도로 분해되나, 정상상태로 되는 반응시간은 80시간인 것으로 나타났다. 이는 aniline이 이들 물질보다 독성을 가지고 있고, 난분해성 물질이기 때문에 비교적 느린 분해속도를 보이는 것으로 사료된다. 또한, 초기농도의 1/2로 분해되는데 걸리는 시간은 솔잎성분과 glucose가 8-9시간 정도로 동일한 수준을 보이고 있으나, aniline은 35시간 이상의 시간이 소요되고 있는 것으로 나타났다. 낙엽솔잎의 초기 분해도가 glucose와 비교했을 때에 거의 동일한 분해속도를 나타내고 있기 때문에 솔잎성분은 glucose와 같이 쉽게 분해 가능한 물질일 것으로 사료된다. 솔잎성분의 분해에 여러 가지 요인들이 있을 수 있으나, 본 실험에 있어 물리화학적인 요인에 의해 분해된 양을 무시한다고 가정하면, 솔잎성분의 분해는 미생물에 의해 대부분이 분해된다고 할 수 있다. Fig. 4-15에서 보는 것과 같이 솔잎성분은 미생물에 의해 1차 또는 2차 반응에 가까운 형태로 분해되고 있다. 1차 반응이라 가정하였을 때, 반응속도상수 k 값도 이와 동일한 결과를 나타내고 있는데, glucose와 솔잎성분의 반응속도상수는 약간의 차이를 보이고 있으나, 거의 비슷한 수치를 나타내고 있고, aniline과는 큰 차이를 보

이고 있다. 1차 반응이라는 가정하에 본 실험에서 측정된 glucose와 솔잎성분의 반응속도상수 k값은 각각 0.0463와 0.0299로 계산되며, aniline의 경우는 반응속도상수 k값이 0.0081로 관측되었다. 시간 경과에 따른 TOC농도 변화는 Table 4-4에 나타내었다.

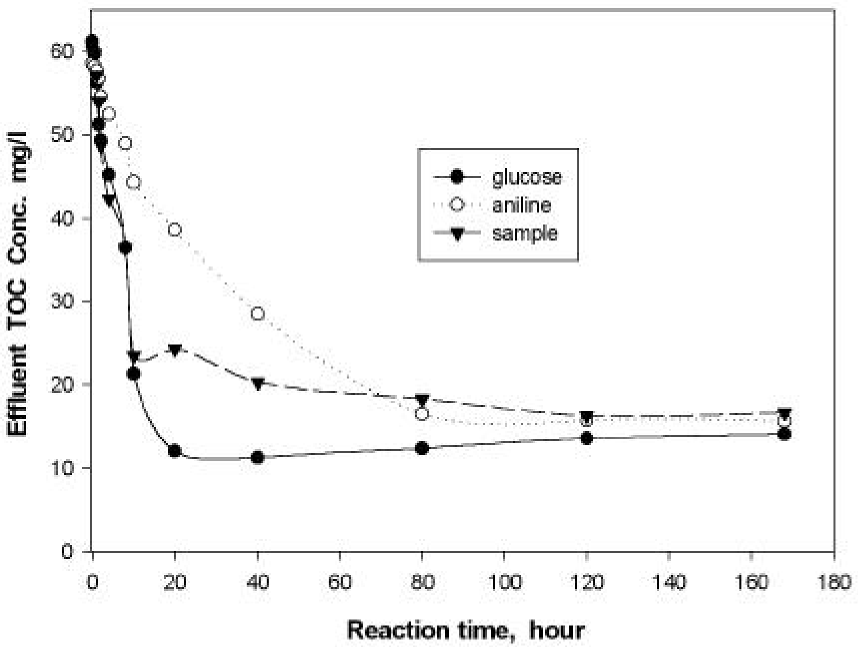

Fig. 4-15 TOC concentration according to time course for each chemical.

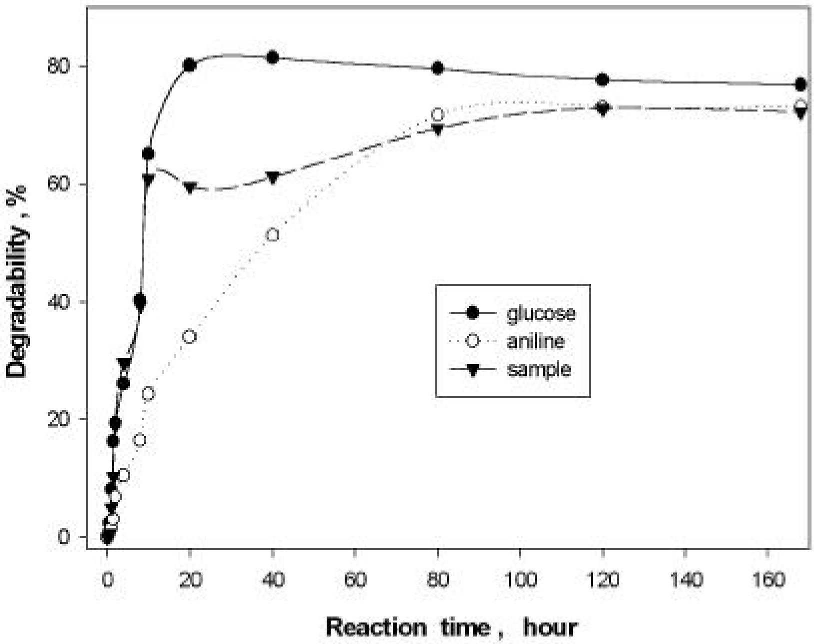

Fig. 4-16 Comparison of degradability of each chemical.

Table 4-4 TOC concentration for each chemical

kind of chemical / time (hour)	glucose		aniline		sample	
	effluent conc, mg/ℓ	degradability %	effluent conc, mg/ℓ	degradability %	effluent conc, mg/ℓ	degradability %
0	61.24	0	58.61	0	60.24	0
0.5	59.76	2.42	58.24	0.63	59.86	0.63
1	56.21	8.21	57.69	1.57	57.21	5.03
1.5	51.26	16.30	56.79	3.11	54.03	10.31
2	49.35	19.42	54.61	6.82	48.74	19.09
4	45.23	26.14	52.45	10.51	42.35	29.7
8	36.53	40.35	48.96	16.46	36.49	39.43
10	21.37	65.10	44.35	24.33	23.54	60.92
20	12.14	80.18	38.65	34.06	24.34	59.59
40	11.35	81.47	28.56	51.27	20.31	61.30
80	12.46	79.65	16.57	71.73	18.39	69.47
120	13.65	77.70	15.78	73.08	16.35	72.86
168	14.16	76.86	15.68	73.25	16.73	72.23

제 5장. 결론

본 연구에서는 천연산 물질인 낙엽솔잎과 볏짚을 주원료로 한 천연 분말상 유흡착제를 개발하기 위하여 흡수실험 및 흡유실험, 소각실험 및 용출성분의 생분해성 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 열처리를 거치지 않고, 볏짚과 낙엽솔잎 재질의 흡수 및 흡유실험을 수행한 결과, 볏짚의 흡유량이 낙엽솔잎보다 높은 흡유량을 지니고 있으며, 낙엽솔잎 중에서는 단위 부피당 흡유량은 해송의 낙엽솔잎이 육송과 리끼다송의 낙엽솔잎보다 높은 값을 나타내고 있으므로 해송의 낙엽솔잎이 다른 종류의 낙엽솔잎보다 더 뛰어난 흡유 재질로 나타났다. 또, 볏짚의 흡수량은 낙엽솔잎 보다 높은 흡수량을 가지며, 낙엽솔잎에 있어서는 거의 일정한 흡수량을 지니는 것으로 평가되었다.

(2) 볏짚과 낙엽솔잎을 다양한 조건에서 열처리하여 흡수량 및 흡유량 변화를 관찰한 결과, 낙엽솔잎에 있어서 흡유량은 열처리온도와 열처리 시간에 따라 증가하고 흡수량은 감소하며, 최대의 흡유량을 가지는 열처리조건은 180℃, 60분으로 나타났다. 이때 흡유량은 3.79g/g, 흡수량은 0.65g/g으로 열처리를 거친 낙엽솔잎은 뛰어난 흡유성을 지닌 천연분말상 유흡착제로서의 뛰어난 흡유능을 나타내었다.

(3) 솔잎과 볏짚의 소각시험 결과, 기준치인 0.8ml/g에 비해 매우 낮은 양의 시안화수소 값을 갖고 있기 때문에 소각 처분 시, 대기오염물질을 배출하지 않는 환경 친화적인 물질로 판단되었다.

(4) 낙엽솔잎의 용출성분 생분해성 실험 결과, 낙엽솔잎의 용출물질은 반응시간 30시간이내에 거의 대부분이 용출되고, 최대 용출 가능한 양은 낙엽솔잎 1g당 약 유기탄소(TOC) 0.015g으로 나타났으며, 초기농도의 1/2로 분해되는데 걸리는 시간이 솔잎성분과 glucose가 8-9시간 정도로 동일한 수준으로 나타나고 있는 것으로 보아 솔잎성분은 쉽게 분해 가능한 물질로 판단된다.

참고문헌

1. “1973/78 **해양오염 방지협약**,” **해사법령편찬회**, p51, 1985
2. **강창구**, “**국내 해양유류오염사고 현황 및 대책**”, **첨단환경기술**, p2 15, 1998. 2**월호**
3. **고성환**, “**유처리제 사용이 유류분해 미생물에 미치는 영향**”, **첨단환경기술**, p2 9, 1998. 9**월호**
4. “**해양 유출유 사고와 대책의 제안**”, **첨단환경기술**, p 10 13, 1998. 9**월호**
5. **이종화** “**해양오염**”, **신광문화사**, 1998.
6. **최정일역**, **해양오염제어론**, **동화기술**, p15 73, 1995
7. Paul L. Bishop, "Marine Pollution and Its Control", McGraw-Hill Book Company, 1983
8. **이창섭**, “**해양오염의 현황과 대책**”, **유독화학 물질 특정 폐기물의 안전 및 관리** workshop Proceedings, p.3-1 14, 1991
9. Wardly-smith, J. “The control of Oil Pollution on the sea and Inland Water”, Graham and Trotman, Ltd., London, 1976
10. J. B. Eweis, S. J. Ergas, D. P. Y. Chang, E. D. Schroeder, “Bioremediation Principles”, McGraw-Hill inc., pp. 120~136, 1998
11. J. M. Baker “Marine ecology and oil pollution”, a division of John Willy and Sons Inc., pp. 207 287, 1976
12. Jerome Williams, “Introduction to Marine Pollution Control”, Wiley-Interscience Pub. 1972
13. **임성규**, “**폐지를 이용한 유흡착제 제조 기술 개발**”, **한국자원재생공**

사, 1995

14. IMO, "Impact of oil and related chemicals on the marine environment", reports and studies, No. 50, 1993
15. 이용훈, “유출유 처리를 위한 고흡유성 발포 폴리우레탄과 유겔화제”, 부산대학교 석사학위논문, 2000,
16. 해양오염방지자재 · 약재의 성능시험기준 및 검정기준, 해양경찰청고시 제1997-45호(1997.11.3)
17. Ehrhardt, M., "Photo-oxidation products of fossil fuel components in the water of Hamilton Harbour", Mar. Chem. 22:85 94, 1987
18. Ehrhardt, M., and G. Petrick., "On the sensitized photo-oxidation of alkylbenzenes in seawater., Mar. Chem. 15:47 58, 1987
19. Ehrhardt, M., and G. Petrick., "The sensitized photo-oxidation of n-pentadecane as a model for abiotic decomposition of aliphatic hydrocarbons in seawater. Mar. Chem. 16:227 238, 1985
20. “목질탄화물의 성분이용 연구 사업”, 임업연구원, 1991
21. “목질섬유의 기름흡착제 개발”, 임업연구원, 1997
22. “소나무류 잎의 생리활성에 관한 연구”, 임업연구원, 1998
23. 박외철, “진공청소기를 이용한 휴대용 유출기름 회수기 개발”, 한국산업안전학회지 제10권 제1호 1995, p41-49
24. 임소연 외 3인, “섬유집합체의 기름흡착효율에 괸한 연구” 충남대학교 산업기술연구소, 제11권, 제2호, 1996
25. “목질섬유의 기름 흡착제 제조기술 개발”, 임업연구원, 2000

- 감사의 글 -

대학원에 입학한지 엊그제 같은데, 벌써 졸업입니다. 지난 2년을 마무리하는 이시기에 작은 결실을 이루게 되었습니다. 뿌듯하다는 마음보다는 많은 아쉬움이 남는군요..

" 모든 것을 잃어 버렸을 때가 가장 풍성한 때입니다. "

그동안 부족한 저에게 훌륭한 가르침과 귀중한 조언을 주신 김인수교수님께 머리 숙여 감사 드립니다. 그리고, 바쁘신 와중에도 논문심사를 해 주신 박상윤교수님과 송영채교수님께도 감사 드립니다. 또한, 늘 뜨거운 열정으로 저희를 가르쳐 주신 고성철교수님께도 감사 드립니다. 실험실내에 사소한 것까지도 신경써 주신 김억조교수님께 감사 드립니다. 그리고, 여러 가지 면에서 충고와 근심어린 마음으로 격려해주신 안종수교수님께도 감사 드립니다. 또, 대학부에서 여러모로 보살펴 주신 황인철교수님께 감사 드립니다.
" 교수님 모두 건강하시구요, 늘 행복하세요. " 또, 물신양면으로 도와주신 고성정선배님과 김동근선배님께도 감사의 마음을 전합니다. 멀리 떨어져서, 열심히 학생들을 가르치고 있는 옥자누님에게도 감사의 마음을 전합니다. " 누나! 남자친구 생겼다면서요. 축하해요..^^; "
그리고, 환경기기실험실에서 가장 오랜동안 동고동락했던 성진형에게 고마움을 전합니다. "형! 빨리 돈 벌어서 장가가시구요, 결혼식때 꼭 불러주세요," 그리고, 같이 대학원생활하면서 늘 넓고 따스한 마음과 충고를 해준 성우형에게도 고마움을 전합니다."성우형! 이번엔 꼭 여자사냥에 성공하세요." 또, 정혜와 미경이도 늘 행복하고, 즐거운 일이 가득하길 기원합니다. "같은 동기로서, 많이 챙겨주지 못한 것 같아 미안하구나! 나중에 술한잔 살게", 같은 실험실에서 동문수학하던 상호형과 주현형, 그리고, 국진이! 같이 밤새 실험하면서 소주 한잔할 때가 그립구나! 그리고, 경자, 상규, 성원, 병혁, 용삼, 정현, 철민, 장혁, 채근, 창섭, 경훈, 태규,용근 ....등에게도 감사의 마음을 전합니다. 동기들아 고맙다!
저를 맨 처음으로 교회로 인도해준 봉춘이 누나에게도 감사 드립니다. "봉춘이 누나! 그동안 고마웠구요, 결혼 축하합니다". 그리고, 저를 4년만에 졸업시킨다고 이리뛰고, 저리뛰고 다닌 향미 누나에게도 감사의 마음을 전합니다. 아! 그리고, 후배들이 생각나는 군요. "다슬이와 태석아! 너희들이 형한테 당구 이길려면, 아직 십년은 빠르다. 이놈들아!! 우하하하".
현환아! 형이랑 술한잔해야지. 재창이는 학생장하느라 수고가 많았구, 그리고 요즘 많이 의기소침한 병도에게 힘내라고 전해주고 싶군요. 참! 유일한 여자후

배 희경이를 깜빡 했네. "희경아! 내년에는 좀 여성스러워지도록 하여라. 같은 대학원 있으면서 많이 못해준 것 같아 미안하구나! 그리구 우정희씨도 좋은 논문 쓰도록 하세요". 아! 향아, 권숙아, 상조야 너희도 잘지내라!

학부 때부터 지금까지 계속 인연이 닿은 좋은 사람들이 많은 것 같아서, 전 무척 행복한 사람인 것 같습니다. 먼저, 승진이형! 늘 언제나 심부름시키고, 귀찮게 하고, 미팅시켜달라고 졸라대고 괴롭히지만, 부족한 저를 챙겨주고, 아낌없는 충고와 사랑으로 대해주어서 무척 고맙다는 말을 전하고 싶네요.. "형 고마워" 다음은 동엽이형, 늘 언제나 화끈하면서도 많은 매력을 지닌 친한 친구 같은 느낌을 주는 형입니다. 아쉬울 때마다 도움을 청하기가 민망할 정도로 많이 챙겨주고 도와준답니다. 저에게 제일 먼저 여자를 가르쳐준 사람이기도 하지요. "형 고마워, 형은 지금처럼 여자 없이 혼자 다닐 때가 가장 멋있어요(?)" 그리고 성규형, 늘 너그러이 대하는 성규형이 참 커보일 때가 많습니다. 따뜻한 마음으로 늘 대해줘서 고마워요. 그리고, 늘 즐겁게 살며, 저에게 starcraft를 전수해 준 상현이형과 철이형! 형들이 많이 그리울 것 같군요. 또, 우리 BTC길드의 선봉장인 영기형과 태성형에게도 감사의 마음을 전합니다. 이번주 토요일날 모이는 것 잊지 말아요. 그리고, 멀리 삼천포에 있는 성구형! 겸손함과 따스함을 가르쳐준 성구형에게 감사의 마음을 전합니다." 성구형! 요즘 어때요, 희정이는 잘 있나요?, 형이 좀 걱정됩니다. 힘내세요."
제가 어려울 때 따뜻한 마음과 관심으로 대해준 민석형과 성종형, 윤성형이 보고 싶습니다. "고마웠구요, 곧 집에 들어갈테니, 고기나 구워먹죠." 그리고, 교회 대학부 교사이신 배진옥선생님과, 김도균선생님, 김도형선생님께도 감사의 말을 전합니다. " 여러모로 챙겨줘서 고맙습니다.(꾸벅)"

저의 각별한 고등학교 친구인 종명, 정림, 용곤, 선수, 충수, 의범 등에게도 감사의 마음을 전합니다. " 애들아 ! 모여서 고돌이나 치지 말고, 건설적인 모임으로 활성화시키자. 모두들 힘내고, 나중에 한잔하자구......"

저의 가족에게 감사 드립니다. 사랑스런 동생 경석아! 형 무사히 졸업한다. 열심히 하구 힘내라!! 사랑해!, 그리고, 집안의 우환으로 고생하고 계시는 아버지와 어머님께도 감사 드립니다. " 아버지, 어머니, 힘내세요! 사랑해요! "

끝으로 저의 힘이 되신 하나님께 감사의 마음을 담아 이 논문을 바칩니다.

2000년을 접으며,,,,,,,,