

Polyoxyethylene glycol fatty acid ester계 유분산제의 제조와 Weathering Crude Oil에 대한 분산효율 특성

염규설 · 강두환^{*} · 김원기^{**} · 정낙진^{***} · 황재욱^{***}

한국기기 유화시험연구원

^{*}단국대학교 고분자공학과

^{**}충주산업대학교 고분자공학과

^{***}재능대학교공업화학과

Preparation of Poxoxyethylene glycol fatty acid ester oil dispersant
and dispersion efficiency on Weathering crude oil

Yeom, Kuy-Seol · Kang, Doo-Whan · Kim, Won-Ki · Chung, Nak-Jin^{***} · Whang, Jae-Wook^{***}

Korea Machinery Meter & Petrochemical Testing Research Institute.

^{}Dept. of Polymer Sci. & Engineering, College of Engineering, DanKook Univ.*

*^{**}Dept. of Polymer Engineering, College of Engineering, Chung Ju National Univ.*

*^{***}Dept. of Chemical Engineering & Technology, JaeNeung Coll.*

ABSTRACT

Polyoxyethylene monooleate was prepared by addition of ethylene oxide to oleic acid. And also, polyoxyethylene monooleate type oil dispersant was prepared by blending polyoxyethylene monooleate, n-paraffine, sorbitan monooleate, sorbitan monopalmitate, and palm oil. Dispersion efficiency test was carried out by vertical shaking flask and swirling flask methods.

Low toxic oil dispersant was prepared with polyoxyethylene monooleate, which has high biodegradability and excellent dispersion efficiency on crude oils and weathered W/O emulsions with high viscosity, and its dispersion efficiency was measured to various crude oils and weathered oils.

1. 서 론

유조선으로 운반되는 기름의 해상물동량은 매년 증가하고 있으며 이에 따른 해양 환경오염이 날로 심각해지는 양상이다. 해양에 유출된 기름은 다양한 해상 조건에서 물리적 특성과 화학적 조성이 변해가는 풍화라고 하는 과정을 겪게 되는데 이는 시간이 경과됨에 따라 증발, 광산화, 분해, W/O에멀

전화 및 타르 불이 생성되는 것이다. 이렇게 풍화된 기름들은 자연적 및 화학적인 분산에 있어서 커다란 장애가 되고 있으며 신속한 해양오염의 정화라는 측면에서 커다란 문제가 되고 있다¹⁾. 이들 풍화유류에 대해서는 Mackay와 Zagorski에 의하여 에멀전들의 형성 및 지속성, 에멀전의 안정도에 대한 연구발표 이래로 많은 연구가 진행되고 있으며^{2~4)}, Payne과 Phillips는 기름의 풍화과정에 대

한 다양한 모델을 제시하였고⁵⁾, Mackay는 기름/물 경계면에 응집된 기름내의 콜로이드 입자들인 아스팔텐, 왁스 등이 물방울 주위에 상당히 역학적이고 탄성력을 갖는 안정한 필름상을 형성한다는 매카니즘을 밝혔다⁶⁾. 또한, Friberg는 기름에 비이온성 계면활성제를 첨가하여 안정화된 에멀전을 형성시키고 이 안정화된 에멀전을 액상크리스탈로 불렀으며 이들 액상크리스탈을 설명한 물-기름-계면활성제계의 이론과 그 특성에 대하여 연구하였다⁷⁾.

해양에 유출된 기름이나 풍화된 유류들에 대한 방제방법으로는 현재까지 유분산제를 사용하여 기름을 분산처리하는 것이 일반적인데 이들 유분산제의 성능에 따라서 방제 작업의 효율성이 크게 좌우되므로 유분산제의 기름분산 성능은 매우 중요하다고 할 수 있다⁸⁾. 유분산제의 분산효율을 측정하는 방법은 가상의 해상조건들의 차이에 따라 가상된 에너지를 도입하는 것으로 WSL(Warren Spring Laboratory)⁹⁾ 시험방법과 SF(Swirling Flask)¹⁰⁾ 방법이 있으며 현재 우리나라에서는 이 SF시험방법을 개선한 수직진탕 플라스크법으로 유분산제의 분산효율을 측정하고 있다.

그러나 실제 해양에 유출된 기름의 풍화과정에 대한 연구 및 이들 풍화된 기름들을 처리할 수 있는 유분산제가 없어 본 연구에서는 풍화된 기름에도 분산효율이 높고 독성이 낮은 polyoxyethylene 지방산계 유분산제를 제조하였으며 그 성능을 평가하고자 환경부 고시 제94-39호에 의한 성능시험을 하였고 원유 및 풍화된 원유들에 대하여 수직진탕 플라스크법과 SF법에 의해 분산효율 시험을 하였다.

II. 실험

1. 시약

수산화칼륨, 무수황산나트륨, 염화칼슘 및 사염화탄소는 Junsei Chemical Co.의 특급시약을 그대로 사용하였으며 아세트산은 Junsei Chemical Co.의 1급 시약을 금속나트륨으로 처리하여 탈수 건조시킨후 감압증류하여 사용하였다. 에틸렌옥시드, 야자유는 삼성종합화학의 제품을 그대로 사용하였으며 올레산은 Acid Chemical Co.에서 생산

한 공업용 시약을 감압증류하여 사용하였다. Sorbitan monooleate 및 Polyoxyethylene(POE) (20) 및 sorbitan monopalmitate는 동남합성공업(주)의 제품을 그대로 사용하였으며 n-Paraffin은 쌍용정유(주)의 제품을 사용하였다.

2. POE glycol fatty acid ester(PGFE)의 합성
자석교반장치, 압력계, 안전밸브, 온도측정장치, 가열기 및 가스도입, 배출 장치가 부착된 고온·고압 반응기에 올레산 1몰 (282.5g)과 촉매로서 수산화칼륨 0.56g을 가하였다. 반응기의 온도를 상승시키며 질소가스를 3회 순환시켰고 수분을 제거하기 위해 120℃에서 감압상태로 10분간 유지시켰다. 반응온도를 180℃까지 올리고 에틸렌옥시드 9몰을 질소가스로 1kg/cm²의 압력까지 가압하여 반응기에 주입시켰다. 반응압력을 8kg/cm²로 유지하고 1시간 20분동안 반응시켰다. 반응이 끝난후 30분동안 숙성시키고 실온까지 반응물을 냉각시킨 후 아세트산 0.56g을 넣어 중화시켰다. 옅은 노란색의 액체 675g(수득율:93%)을 얻었다.

3. PGFE계 유분산제 제조

교반기, 시료 유입구 및 온도계가 장착된 500ml 3구 플라스크에 n-Paraffin을 110ml 넣고 50℃에서 20분간 교반시킨 뒤 POE(9) monooleate 50ml를 적가 하였다. 완전혼합되도록 20분간 반응시킨후 sorbitan monooleate 100ml와 POE(20) sorbitan monopalmitate 10ml 및 야자유 10ml를 순차적으로 적가한 뒤 60분간 충분히 교반하였다. 균질한 반응물을 30분간 숙성시키고 상온으로 냉각시킨 뒤 옅은 노란색의 액상 반응물을 얻었다.

4. 기기분석

4.1. 적외선 분광분석

IR분석은 합성한 시료를 진공건조기에서 90℃로 6시간 건조한 후 KBr셀에 시료를 도포하고 Shimadzu Co.제 FTIR-8501을 이용하여 측정하였다.

4.2. 자외선 분광분석

UV는 Shimadzu Co.제 UV-2201을 사용하였으며 파장은 200~500nm, 슬릿간격은 5.0nm로 하였고 유분의 농도 측정시는 파장을 650nm로

하여 측정하였다.

4.3. 가스크로마토그래프분석

GC는 Shimadzu Co.계 GC-14A를 이용하였으며 칼럼은 capillary BPI-M25-025를 사용하였다. 운반가스는 질소를 사용하였으며 검출기는 FID로 측정하였다. 주입구 온도는 300°C, 검출기 온도는 320°C로 하였으며 칼럼의 온도는 50~300°C범위에서 10°C/min의 속도로 승온시켜 측정하였고 사염화탄소를 용매로 사용하였다.

4.4. 입자크기분포분석

Particle size counting & distribution analyzer는 GMBH Co.의 Elzone Particle size Analyzer를 사용하였으며 분산된 에멀전시료들은 전해질용액으로 300배 희석시킨후 orifice tube로 통과하게하여 입자의 체적에 따른 전기저항량의 변화로 측정하였다.

4.5. 원자흡광분석

원자흡광분석기(AA)는 Perkin-Elmer Co. Model 380을 사용하였으며, 원유중에 포함된 니켈의 분석시 Air-C₂H₂가스의 불꽃을 이용하여 니켈을 원자화시킨다음 232nm에서 측정하였고, 바나듐은 C₂H₂-N₂O 가스불꽃을 이용하여 바나듐을 원자화시킨다음 318nm에서 측정하였다. 슬릿은 0.7nm로 하였으며 특급 등유를 용매로 사용하였다.

4.6. 표면장력 측정

원유들의 표면장력은 Fisher Scientific의 Surface Tensiomat 21을 사용하여 온도 22°C, 상대습도 60%에서 측정하였다.

5. 원유 및 중합체들의 물성

원유들의 물리적 성질에 따른 유분산제의 분산효율을 알아보기 위하여 인화점, 동점도, 유동점, 황분, 비중, 증발감량을 각각 한국공업규격 시험방법인 KS M 2010, 2014, 2016, 2027, 2003, 2037에 의해 측정하였으며, OH값은 아세트산과 결합한 OH기를 0.5N KOH로 적정하여 구하였다. PEG는 클로로포름으로 용출시킨 뒤 질소가스로 용매를 증발시켜 무게를 측정하였다.

6. 원유의 화학적 조성분석

6.1. 아스팔텐 함량측정

3g의 원유를 150ml의 노르말 헵탄에 용해시킨

후 이용액을 1500rpm으로 30분간 회전시켰다. 상등액을 따라내고 침전물을 20ml의 dichloromethane에 용해시켰다. 용액을 알루미늄용기에 옮기고 실온에서 12시간 동안 감압증류하여 아스팔텐의 무게를 측정하였다.

6.2. 왁스함량측정

아스팔텐을 제거한 노르말 헵탄 150ml에 아세톤과 벤젠혼합물(2:1 부피비)을 1500ml가하고 2시간 동안 -10°C에서 냉각시켜 왁스를 침전시켰다. 즉시 여과하였으며 진공건조기에서 용매를 증발시켜 무게를 측정하였다.

7. 원유의 풍화시험

7.1. 원유의 토핑(Topping)

세 종류의 원유들을 풍화시키고자 ASTM D 972-56 시험방법에 따라 시료를 채취하고 각각 150, 200 및 250°C에서 증발감량시켜 풍화된 시료를 제조하였다.

7.2. 원유의 광조사

Iran Heavy원유를 Woo Chang Scientific Co.의 Xenon Weather meter를 이용하여 광조사시켰다. 시험온도는 35°C, 상대습도 60%로 하였으며 Xenon Lamp는 2.5kW였다. 광조사 시간은 12hr, 24hr, 36hr동안 광조사시켰으며 유막의 두께는 1cm로 하였다.

7.3. Water-in-Oil Emulsion화된 원유의 광조사

수조에 Iran Heavy원유를 넣고 일반 유분산제로 분산시켜 안정한 에멀전을 갖는 유막두께 2cm, 5cm, 8cm시료를 제조하였다. 이들을 각각 24hr 동안 Xenon Weather Meter로 광조사하였다.

8. Fresh 및 풍화된 원유들의 분산효율측정

8.1. 수직진탕 플라스크법

분산실험장치는 원통모양의 100ml분액 깔대기를 진탕기에 부착하여 분당 300회 수직으로 진탕되도록 제작하였으며 온도는 22±2°C, 상대습도는 60±5%에서 시험하였다. 원유 20ml에 유분산제 4ml를 가한다음 충분히 교반하여 혼합유를 제조하고 이를 시험에 사용하였다. 분액시험관에 KS M 2009에 규정된 인공해수 50ml와 유분산제 혼합유 2ml를 각각 정확하게 가하고 진탕기로 수직방향으로 5분간 매분 300왕복, 진폭 40mm로 진탕한후

각각 0.5분, 10분, 60분 동안 정치하였다. 정치 후 분액시험관의 하부에서 에멀전된 기름을 약 30 ml 비이커에 채취하였다. 채취한 에멀전시료를 저으면서 25ml를 정확하게 새로운 분액시험관에 피펫을 사용하여 취한 다음 여기에 염화칼슘 약 3g을 가하고 사염화탄소 30ml로 유화층내의 유분을 추출하였다. 추출한 사염화탄소 층에 무수황산나트륨 적정량을 가하여 탈수시키고 이소프로필 알코올 5ml를 가하여 맑게 해준 다음 또 다시 사염화탄소를 가하여 전량이 50ml로 되게 하였다. 여기에 UV를 조사시키고 파장 650nm에서의 흡광도를 측정하였으며 시험에 사용한 원유로 미리 작성한 검량선에 의하여 추출액 25ml중의 유분량을 구하고 다음식에 의해 분산효율을 측정하였다.

$$\text{분산효율(\%)} = \frac{\text{추출액중의 유분량(ml)}}{2 \times 10/12 \times 25/52} \times 100$$

8.2. Swirling플라스크법

이 방법은 캐나다 환경청에서 개발한 방법으로 시험전의 전과정은 수직진탕플라스크법과 같다. 본 실험에서는 해수 200ml에 혼합유 8ml를 적가하고 수평방향으로 분당 90왕복시켰으며 진폭은 40mm로 하였다.

9. 유분산제의 성능시험

제조한 각 유분산제들의 물리적 특성 및 성능시험은 해양오염 방지자제·약제의 성능시험기준(환경부 고시 제94-39호)에 따라 인화점, 동점도, 유동점, 색, 밀도, 생분해도, 분산효율, 독성시험을 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. PGFE계 중합체의 합성 및 유분산제의 물리적 특성

올레산에 에틸렌옥시드를 부가반응시켜 에틸렌옥시드가 9몰 부가된 POE(9) monooleate를 합성하였다. 반응물의 온도는 180℃, 압력 8kg/cm²로 하여, 90%이상의 높은 수득율을 얻었다. 합성한 용액의 pH는 7.3, 히드록시값 85, 반응 부산

물인 PEG의 함량이 0.5%, 수분 0.007%이었으며 이들 생성물의 구조분석을 위해서 IR을 측정하였다. 측정결과를 나타낸 Fig. 1에서 보면 에테르 결합의 C-O-C 신축 진동에 기인된 흡수가 1150cm⁻¹에서, 말단 히드록시기에 기인된 흡수가 3300cm⁻¹에서 각각 나타났으며, 또한 1450cm⁻¹에서 메틸렌결합의 -CH₂- deformation band와 1700cm⁻¹에서 올레산의 불포화기에 기인된 -CH=CH-의 특성 흡수대가 각각 관측되는 것으로 보아 에틸렌옥시드 9몰 부가물을 확인 할 수 있

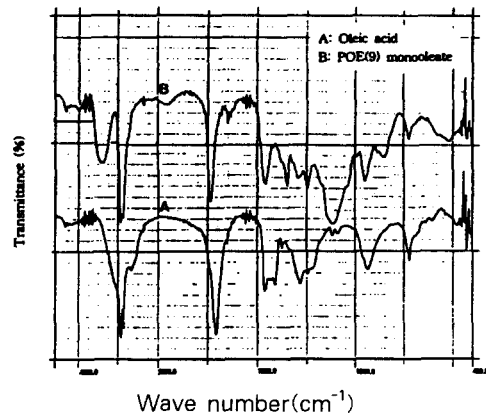


Fig. 1. IR spectra of POE(9) monooleate.

었다.

PGFE계 유분산제는 유동과라핀 및 비이온성지방산계 계면활성제를 주원료로 사용하여 제조한 것으로 기름에 대한 최적의 상용성 및 침투성을 갖도록 조절하였고 해수로의 분산을 위하여 최적의 친수성을 갖도록 하였다. 이에 대한 물성을 나타낸 Table 1에서 보면 인화점은 140℃로 보관이나 사용할 때에 화재로 인한 문제가 없으며 점도는 15.14cSt로 분사노즐의 사용에 적합하다. 유동점은 -17.5℃로 비교적 낮아 동절기의 사용이 가능하며 생분해도는 97%로 매우 높아 수중에 노출되어도 환경에 대한 문제가 없다. 특히 식물성 박테리아에 대하여 이상이 없고, 담수어인 *Oryzias Latipes*, 해수어인 *Brine Shrimp Artemia*에 대한 독성이 각각 4,500ppm, 3,300ppm으로 매우 낮아 어패류에 대한 영향이 적을 것으로 사료된다.

2. 원유의 물리화학 및 풍화특성

원유들의 물리적 특성은 크게 경질류, 중질유, 고점도유로 나뉘며 이들 물성에 따라 해상에 유출 되었을때의 경시성이 매우 변화되므로 유출된 원유의 거동을 예측하기 위해서는 물리적 특성을 분석

Table 1. Physical property, biodegradability, and toxicity of the prepared oil dispersant

Items	Oil dispersant	
		PGFE
Flash point (°C, C.O.C.)		140
Kinematic viscosity(40°C, cSt)		15.14
Pour point (°C)		- 17.5
Color (ASTM)		2.0
Density (15°C, g/cm ³)		0.9360
Biodegradability (%)		97
Toxicity	Skeletonema Costatum(100ppm)	pass
	Oryzias Latipes (ppm, 24hr, TLm)	4,500
	Brine Shrimp Artemia (ppm, 24hr, TLm)	3,300

하는 것이 필요하다.

각종 원유의 물성을 나타낸 Table 2에서 보면 경질유인 Arabia light원유는 유동점과 동점도가 매우낮은 파라핀계 원유이며 Arabia medium원유는 중질유이고 Iran heavy원유는 고밀도, 고점도 유이다.

해수표면에 유출된 원유들의 물리·화학적 조성은 W/O 에멀전의 안정도와 형성경향에 밀접한 관련이 있으며 이는 물방울 주위에 상당히 역학적이고 탄성력을 갖는 안정한 필름을 형성하는데 영향을 미친다. 즉 기름과 물의 경계에 응집된 콜로이드 입자들인 아스팔텐이나 왁스등이 에멀전을 안정

Table 2. Physical properties of fresh crude Oils

Items	Flash point	Kinematic viscosity	Pour point	Specific gravity	Surface tension
Samples	(°C, P.M.)	(40°C, cSt)	(°C)	(15/4°C)	(dyne/cm)
Arabia light	25	1.417	-35.0	0.7835	34.0
Arabia medium	26	8.388	-20.5	0.8701	33.5
Iran heavy	28	9.882	-15.0	0.8770	33.0

화시키므로서 기름의 성질을 변화시킨다. 그러므로 주어진 환경조건하에서 기름이 풍화되는 조건들을 이해하기 위해 해상에서의 풍화에 상응하는 세 가지 상이한 실험실적 시험방법들로 기름을 풍화시키고 그 특성을 측정하였다. 첫째는 원유의 토핑에 의한 풍화로 세종류의 원유시료들을 표준증류법 (ASTM D 972-56)에 따라 150°C, 200°C, 250°C에서 토핑시켰다. 해양에서의 풍화와 상응하게 1시간 30분동안 열처리하였으며 원유시료들이 일정한 비점을 갖게하기 위해서 서서히 가열하였다. 기름을 실온으로 냉각시킨후 남은 기름의 량과 수축된 부피를 측정하였고 토핑처리된 원유의 물성변화를 Table 3에, 화학적 조성변화를 Table 4에 나타내었다.

Table 3에서 보면 Arabia light원유는 150°C로 토핑한 경우에도 부피의 반이상이 증발하는 것으로 보아 초경질유임을 알 수 있었으며 200°C와 250°C로 토핑한 뒤 실온으로 냉각했을때는 유동성이 없는 고점질 타르가 되어 물성을 측정할 수 없었다. Arabia medium원유와 Iran heavy원유는 증발감량이 거의 비슷한 정도로 나타났고 200°C와 250°C로 토핑한후에는 유동점이 상온으로, 그리고 점도가 170cSt이상으로 증가하여 저분자량의 탄화수소들이 모두 증발되었음을 알 수 있었다.

Table 4에서 보면 토핑온도가 증가할수록 황분, 아스팔텐, 왁스 등의 조성값들이 현저히 증가하였는데 이는 경질성분들이 증발하여 단위질량당 아스팔텐, 왁스 등의 고점질물질들이 상대적으로 많이 존재하게 되었음을 나타내며 200°C와 250°C로 토핑한 시료의 조성은 거의 비슷하였다.

Iran heavy 원유시료와 이를 topping시킨 원유시료의 GC chromatogram과 UV spectra를 측정하고 그 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다. Fig. 2에서 보면 원유들이 상당한 점성을 갖

Table 3. Physical properties of crude oils after topping

Temp. (°C) Samples	Items	Flash point (°C, P.M.)	Kinematic viscosity (40°C, cSt)	Pour point (°C)	Specific gravity (15/4°C)	Evaporation loss (vol. %)
150	L	32	9.351	-18.0	0.8134	55
	M	34	111.4	-10.0	0.8872	30
	H	34	120.5	-7.5	0.8970	25
200	L	-	-	-	-	65
	M	36	177.5	7.5	0.9211	40
	H	36	183.7	7.5	0.9218	38
250	L	-	-	-	-	70
	M	37	221.3	10.0	0.9220	43
	H	37	228.6	10.0	0.9263	40

L = Arabia light, M = Arabia medium, H = Iran heavy

Table 4. Chemical composition of crude oils after topping

Temp. (°C) Samples	Items	Sulfur (wt%)	Asphaltene (wt%)	Wax (wt%)	Ni (ppm)	V (ppm)
150	L	0.19	0.51	0.31	9.3	2.1
	M	2.87	4.23	0.35	17.8	38.7
	H	2.14	6.73	0.37	38.3	65.2
200	L	1.92	5.04	0.34	17.5	6.5
	M	5.00	6.12	0.38	21.2	44.6
	H	4.11	7.10	0.39	42.5	67.3
250	L	1.92	5.04	0.34	17.5	6.6
	M	5.08	7.18	0.39	22.0	45.3
	H	4.13	7.20	0.39	42.8	67.9

L = Arabia light, M = Arabia medium, H = Iran heavy

고 있기 때문에 탄소수 10개 이하의 저분자량의 탄화수소들도 잘 휘발되지 않아 250°C로 토평한 후에도 피크가 검출됨을 알 수 있으며 탄소수 25개 이상의 고분자량의 탄화수소들이 여과과정에 의하여 대부분 제거되었음을 나타내고 있다. 이러한 결과들은 N. Hurford¹¹⁾와 P.S. Daling¹²⁾에 의해 연구된 해양에서의 풍화에 의한 기름들의 GC chromatogram들과도 유사한 형태를 나타내고 있어 실험실적인 풍화시험이 현장시험에서도 어느정도 적용될 수 있음을 알 수 있었다.

토평처리한 Iran heavy 원유에 대한 UV 측정결과를 나타낸 Fig. 3에서 보면 Iran heavy 원유의 유분에 의한 피크가 270nm에서 나타나고 있으며

토평온도가 높아질수록 농축되어 같은 부피에 내재된 유분의 농도가 많아짐을 알 수 있었다. 다음은

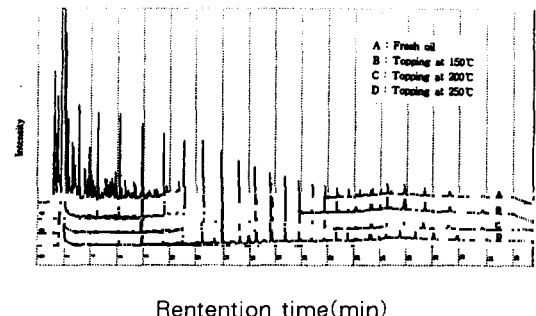


Fig. 2. GC chromatograms of Iran heavy crude oils after topping

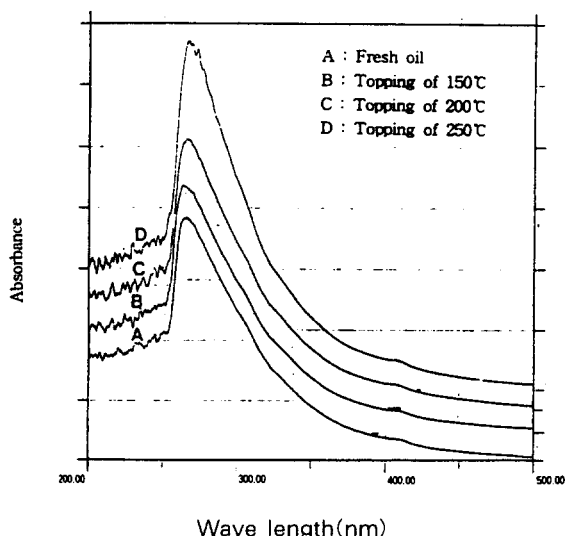


Fig. 3. UV spectra of Iran heavy crude oils after topping.

광분해에 의한 풍화로 Xenon 고압전류 방전아크 램프를 내장한 내후성시험장치로 해양에 조사되는 빛의 스펙트럼과 유사한 자연광을 내어 조사되도록 하였는데 이 시험장치는 높은 광의 재현성과 장시간 사용에도 에너지가 일정한 장점이 있다. 전압의 변화에도 일정한 스펙트럼을 내며 특히 300~380nm에서 나오는 스펙트럼의 파장이 태양광스펙트럼과 유사한 것으로 알려져 있다. 열로 인한 풍화를 방지하기 위하여 수냉시스템을 채택했으나 많은 고열이 발생되므로 실험은 35℃, 습도 60%에서 실시하였다. 유막의 두께는 1cm로 하였으며 12hr, 24hr, 36hr 동안 광조사 시켰다. 기름들의 최대 흡광은 290nm 이하에서 이루어지기 때문에¹³⁾ 가시광선과 적외선은 유리필터로 차단시켰다. 따라서 높은 에너지를 갖는 낮은 파장의 자외선으로 기름의 화학적변화를 가져오게 하였다. 36hr 동안 광조사 시킨 Iran heavy crude oil의 GC chromatogram을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보면 탄소수 10개 이하의 저분자량의 탄화수소들은 거의 증발되었고 탄소수 10~20개 사이의 피크들이 fresh oil보다도 더 크게 나타나고 있는데 이는 강한 빛 에너지에 의한 photo polymerization으로 탄소 사슬사이에 중합이 일어난 것으로 사료된다. 셋째는 유분산제에 의한 W/O에멀전화된 원유의 광분

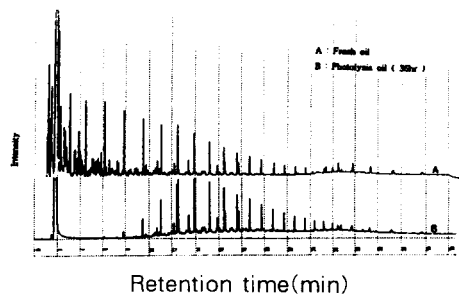


Fig. 4. GC chromatograms of Iran heavy crude oils after photolysis.

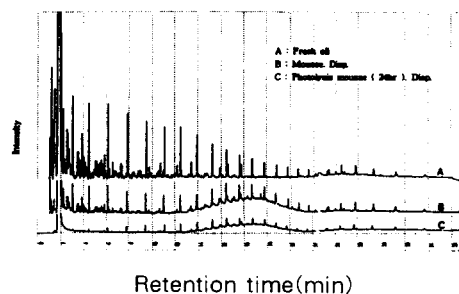


Fig. 5. GC chromatograms of Iran heavy crude oils after treated with oil dispersants

해 풍화이다. 원유의 자연적인 풍화이외에 방제작업시 크게 문제가 되고 있는 유분산제에 의해 생성된 W/O/dispersant 에멀전의 특성을 밝히기 위하여 일반형 유분산제로 처리한 유막의 두께가 2, 5, 8cm되는 안정한 에멀전을 제조하였다. 제조한 에멀전은 매우 안정하여 물에 분산시킨 뒤에도 물과 균일하게 분산이 되지 않으며 장시간 지난 뒤에는 다시 원래대로 유막을 형성한다. 방제 작업시 두꺼운 유막에 분산된 유분산제가 chemical mousse를 형성하고 해수의 유동이 적은 곳에서 장시간 풍화될 때 생기는 특성을 고찰하였다. 제조한 에멀전은 24시간 광조사시켰으며, 광조사시켜 안정한 에멀전이 형성된 시료의 GC chromatogram을 측정하였다. Fig. 5에서보면 Mousse는 fresh oil에 비하여 탄화수소 농도가 적은데 이는 계면활성제에 의해 물과 잘 혼합되어 농도가 낮아졌기 때문이며 특히 유분산제의 피크는 14~22분 사이에 나타나고 있다. 광조사된 후는 보다 함유율이 높아져 농도가 낮아지므로 피크가 작게 나타나는 것으로 사료된다.

3. Fresh 및 풍화된 원유들의 분산효율 측정

제조한 유분산제의 성능을 평가하기 위하여 분산효율을 측정하였다. 시험방법은 높은 에너지로 분산시키는 수직진탕플라스크법과 낮은 에너지로 분산시키는 Swirling flask법을 이용하여 분산효율을 측정하고 그 결과를 비교하였다. 수직진탕플라스크 시험은 증류수로 10배 희석한 PGFE계 유분산제를 각 원유시료들에 부피비 1:5로 혼합유를 만들고 초음파 교반기로 균일하게 분산시킨후 인공해수 50ml에 2ml를 적가하고 하부에서 시료를 채취하여 사염화탄소로 용출시켰으며 650nm에서 흡광도를 측정해 미리 작성한 검량선에 의하여 분산효율을 측정하였다. Swirling flask시험은 200ml 인공해수에 같은 혼합유 8ml를 적가하고 위와 동일하게 시험하였으며 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 수직진탕플라스크 시험법으로 시험하여 산출한 분산효율은 Iran heavy 원유에 대하여 정치후

0.5min의 값이 99.4%, 10min의 값이 33.3%로 매우 높게 나타나고 있고 낮은 분산에너지가 도입되는 Swirling flask 시험법에 의한 분산효율도 Iran heavy 원유에 대하여 70.3%, 7.1%를 각각 나타내고 있어 성능이 매우 우수함을 알 수 있었다.

제조한 유분산제의 풍화된 원유들에 대한 분산효율을 Table 6에 나타내었다. 혼합유를 분산시키는 에너지가 보다 높은 수직진탕플라스크법에 의한 분산효율이 높게 나타났으며 계면활성제에 의하여 형성된 Mousse를 광조사한 시료에 있어서 정치후 0.5분에 97.8%, 10분에 35.4%로 가장 높은 분산효율을 나타내었다.

IV. 결 론

기름으로 인한 환경오염의 피해를 줄이고자 유분산효율이 높으며 독성이 낮은 유분산제를 제조하였

Table 5. Dispersion effectiveness(%) according to fresh crude oils

Methods	Crude Oils Settling time(min)	Arabia light	Arabia medium	Iran heavy
Vertical shaking	0.5	61.5	95.3	99.4
	10	0.4	30.8	33.3
Swirling flask	0.5	22.4	62.1	70.3
	10	0.0	2.9	7.1

Table 6. Dispersion effectiveness(%) according to weathered crude oils

Methods	Crude Oils Settling time(min)	Topping 250℃	Photo. 36hr	Mouss. Photo. 24hr
Vertical shaking (%)	0.5	96.7	96.5	97.8
	10	21.4	21.2	35.4
Swirling flask (%)	0.5	85.6	85.3	92.7
	10	6.9	6.7	27.5

고 환경부 고시 제94-39호에 의한 성능시험을 실시하였으며 해양에 유출된 유류의 풍화과정을 밝히고자 원유의 물리·화학적 조성에 따른 W/O 에멀전의 생성경향을 연구하였고 fresh원유 및 풍화된 원유들에 대한 분산효율을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 올레산과 에틸렌옥시드를 부가반응시켜 POE(9) monooleate를 합성 하였으며, POE(9) monooleate와 sorbitan monooleate 및 POE(20) sorbitan monopalmitate, 야자유를 블렌딩하여 PGFE계 유분산제를 제조하였다.

2. 유분산제의 독성시험은 Skeletonema Costatum (100ppm)에 대하여 이상이 없었고, Oryzias Latipes(24hr, TLm)에 대해 4,500ppm, Brine Shrimp Artemia(24hr, TLm)에 대하여 3,300ppm으로 매우 낮은 독성을 나타내었으며 생분해도 또한 97%로 매우 우수하였다.

3. 원유 및 풍화된 원유들에 대해 수직진탕 플라스크법에 의한 분산효율 시험결과 30초 정지후의 값이 61.5, 95.3, 99.4% 및 96.7, 96.5, 97.8%를, 10분 정지후의 값이 각각 0.4, 30.8, 33.3% 및 21.4, 21.2, 35.4%를 나타내었으며, Swirling flask법에 의한 시험결과 30초 정지후의 값이 22.4, 62.1, 70.3% 및 85.6, 85.3, 92.7%를, 10분정지후의 값이 각각 0.0, 2.9, 7.1% 및 6.9, 6.7, 2.7%로 매우 우수하였다.

문 헌

- Birchard, E.C. al., Oil and Dispersants in Canadian seas—Research Appraisal and Recommendations, EPS, Ottawa(1982).
- Mackay, D. and Zagorski, W., Studies of Water in Oil Emulsions, Report EE34, Ottawa(1982).
- Bridie, A. L. et al., Matine Poll. Bull., 11, 343(1980).
- Ross, S. L., An Experimental Study of the Oil Spill Treating Agents that inhibit Emulsification and Promote Dispersion, Report EE-87, Environment Canada, Ottawa(1986).
- Payne, J. R. and Phillips, C. R., Petroleum Spills in the Marine Environment : The Chemistry and Formation of Water-in-oil Emulsions and Tar Balls. Lewis Publ. Inc., Michigan(1985).
- Mackay, D., Formation and Stability of water-in-oil Emulsion, IKU, Trondheim, Norway(1987).
- Friberg, S. E., Stabilization of Inverse Micelles by Nonionic Surfactants, Chapter 3, 93, in Eicke and Parfitt(1987).
- Daling, P. S. and Lichtenthaler, G., Oil & Chemical Pollution, 3, 19(1986).
- Martinelli, F. N. and Lynch, B. W. J., Factors Affecting the Efficiency of Dispersants, LR363, Warren Spring Laboratory(1980).
- Fingas, M. F. and Bobra, M. A., and Velicogna, R. K., Laboratory Studies on the Chemical and Natural Dispersibility of Oil, API, 241(1987).
- Hurford, N., Buchanan, I., Data Input of the Fate of Oil Trial July 1986, Warren Spring Laboratory Report PR 193(OP), Norway(1987).
- Daling, P. S., Bowler, B., Almas, I. K., Physico-chemical Analysis of Weathered Oil from the Claymore/Piper Oil Spill, Nov./Dec. 1986, IKU report 22, 1984, Norway(1987).
- Henderson, S. T., Daylight and its Spectrum, 2nd ed, Adam Hilger Ltd., Bristol(1977).