

소포제중 실리콘 오일의 함량에 대한 분석

金京淑* · 梁錫蘭 · 林春植 · 朴賢珠
한전 전력연구원 발전연구실 수화학분석그룹
(2000. 4. 11 접수)

Quantitative Analysis of Silicone Oil in Antifoaming Agent

Kyeongsook Kim, Seugran Yang*, Chunsik Lim, and Hyunjoo Park
Water Chemistry & Materials Analysis group, KEPRI, Taejon 305-380, Korea
(Received April 11, 2000)

요 약. 현재 한전의 화력발전소에서 사용되는 실리콘 오일계 소포제의 품질관리를 위해 각종 실험을 실시한 결과 제조업체별로 다른 계면활성제(예를 들면 유화제와 증점제)를 사용하고 있어 각각의 소포제는 특징적인 물성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 보다 간편하면서도 정확한 소포제의 품질관리를 위해 고안된 본 실험은 소포제에 사용된 계면활성제의 종류나 양에 관계없이 소포제에 함유된 실리콘 오일의 정확한 함량을 측정하고자 시도하였다. 우선 매우 간단한 실험 기구로 행할 수 있는 중량법이나 원심분리법을 사용하여 실리콘 오일의 함량을 구한 다음, FT-IR에 의한 분광법을 사용하여 비교·확인하였다. 원심분리법은 바탕실험과 실제 소포제에 대해 적용한 결과, 소포제 내의 실리콘 오일이 전량 회수되지 않으므로 오일 함량의 분석에는 좋은 방법이 될 수 없음을 확인하였다. 한편 일부 제조회사의 제품은 중량법과 분광법에 의한 실리콘 오일의 함량이 서로 유사한 결과를 나타내는 반면에, 일부 회사에서 제조된 소포제의 경우 이들 방법 사이에 상당한 차이를 나타내었다. 비교실험 결과, FT-IR에 의한 분광법이 적은 시료의 양으로 짧은 시간 내에 손쉽게 분석이 가능하고 좋은 재현성을 나타내므로, 언급한 전처리 방법과 함께 사용할 경우 첨가된 계면활성제의 종류와 양에 관계없이 좋은 결과를 얻을 수 있다고 판단된다.

ABSTRACT. Many kinds of experiments were performed for the quality control of antifoaming agents used in thermal power plants of KEPCO. We tried to establish more convenient and more accurate quantitative analytical method to determine the amount of silicone oil in silicone oil type antifoaming agent regardless of the amount and/or the type of involved surface active agents. First, the amount of silicone oil was measured by gravimetric method or centrifugal method using very simple apparatus, and then was compared to the results of FT-IR spectroscopy. The centrifugal method was turned out a poor method depending upon the recovery test and virtual experiments. Some antifoaming agents showed very similar results between gravimetric method and spectroscopic methods, and the others gave very different results. We concluded that FT-IR spectroscopy is the most convenient and reliable method to determine the amounts of silicone oil in the antifoaming agents.

서 론

'98년 기준 한전에서는 약 500톤 이상의 소포제가 사용되고 있고, 사업소별로 여러 제조업체로부터 소포제를 구입하여 사용하고 있다. 또한 소포제 투입방법도 spray nozzle 혹은 주입펌프를 이용하는 등 사업소별로 서로 달라서 소포제의 관리를 책임지고 있는 부서

에서는 품질관리에 매우 어려움을 겪고 있는 실정이다. Spray nozzle 혹은 주입펌프를 사용한 소포제의 투입 방법을 Fig. 1에 나타내었다.

한전에서는 사용 후 토양이나 해수 등에 대한 환경에 대해 별다른 영향이 없다고 알려져 있는 실리콘 오일계 소포제를 사용하고 있고, 이들 실리콘 오일계 소포제는 실리콘 오일을 바탕으로 유화제, 증점제 및



(a) spray nozzle type

(b) vacuum pump type

Fig. 1. Projecting methods using in power plants.

그 외 극소량의 방부제를 첨가하여 제조된다고 알려져 있다. 하지만 제조업체별로 각 성분의 종류와 함량을 달리하므로 소포제 구매시에도 정확한 실리콘 오일의 함량뿐만 아니라 사용한 첨가제에 대해서는 알 수가 없는 실정이다. 일반적인 실리콘 오일계 소포제는 다음 Fig. 2에 나타난 바와 같은 과정으로 제조되고 있다. 먼저 실리콘 fluid로 지칭되는 메틸실리콘 fluid (polydimethyl siloxane)의 경우 현재 우리 나라에서는 생산되지 않고 일본이나 미국에서 전량 수입한 800~1,200 cst의 점도를 지닌 오일을 사용하여 65~70 °C의 온도 하에서 산촉매의 작용으로 "siloxane rearrangement" 반응에 의해 실리콘 compound를 제조한다. 실리콘 compound와 유화제를 섞은 후 미리 준비한 물과 증점제의 혼합물에 가하여 인펠러가 있는 용기속에서 잘 혼합한 후 homogenizer를 거쳐서 유화된 입자가 균일하게 되도록 한 다음 다시 콜로이드 겔을 거쳐 최종적으로 원하는 소포제를 제조하고 있다. 이때 대부분의 유화제나 증점제로 사용되는 계면 활성제로

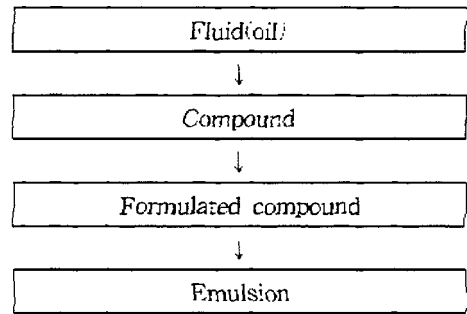


Fig. 2. typical manufacturing process of silicone oil-type anti-foaming agent.

는 이온으로 해리되지 않고 물에 용이하게 용해되고, 전해질(electrolytes)의 존재와 pH에 별로 민감하지 않는 장점을 지닌 비이온성(nonion계)이 사용되고 있다.¹⁴

각 사업소에서 사용중인 소포제를 조사한 결과, 소포제의 제조방법은 거의 비슷하나 소포제 성능을 결정짓는 실리콘 오일의 함량, 유화제 및 증점제의 종류가 회사별로 다르므로 실리콘 오일의 함량과 전체 첨가제의 양을 분석하여 효과적인 소포제의 품질관리를 위해 서 본 실험을 실시하였다.

실 험

중량법에 의한 분석

소포제 약 4g의 무게를 정확히 측정하여 100 ml 메스 실린더에 가하고, 메탄올(methanol) 20 ml과 사염화탄소(carbon tetrachloride) 40 ml를 넣고 격렬하게 흔들 후 20분간 방치한다. 제조회사에 따라서는 유기층과 물층 사이에 상당한 양의 불용성분으로 인하여 아래 유기층을 취하기가 어려운 경우가 발생하기도 하는데 이럴 경우, 메스 실린더 대신에 분액 깔때기를 사용하였다. 중량법에 의해서 실리콘 오일의 함량을 구하기 위해서는 용매로 헥산(hexane)을 사용해도 좋으나, 한 번의 전처리로 FT-IR에 의한 분석도 함께 하기 위해서는 FT-IR 스펙트럼상 아무런 방해물 하지 않는 사염화탄소를 용매로 사용했다.

아래층 용액 10 ml를 피펫으로 취하여 100 ml 비이커에 가하고 낮은 온도에서 용매를 제거한 다음, 약 80 °C로 조절된 건조 오븐에서 한 시간 건조하고 메시 케이트내에서 냉각하여 각각의 시료의 무게를 측정한다. 그런 다음 250 °C로 조절된 전기로에서 다시 한

시간 건조하고 앞서서 언급한 방법과 동일하게 냉각하여 각각의 시료의 무게를 측정한다. 다음 (1)에 의해 실리콘 오일의 함량을 계산할 수 있다.

$$\text{실리콘 오일의 함량} = \frac{a-b}{c} \times 100 \times \frac{40}{10} \quad (1)$$

여기서 a는 실험후의 비이커 무게, b는 실험전액의 비이커 무게, c는 소포제 시료 채취량, 10은 분리된 유기층에서 취한 양(ml), 그리고 40은 소포제의 추출시 사용한 유기용매의 양(ml).

원광법(FT-IR)에 의한 분석

중량법과 동일한 방법으로 유기층에서 10 ml를 취하여 함유되어 있는 소량의 메탄올 혹은 물을 제거하기 위해 분액 깔때기나 적절한 용기에 옮겨서 소량의 물을 가하고 3~4회 연속적으로 수세한 다음 Na₂SO₄로 건조한 후 여과에 의해 사용한 탈수제를 제거한다. FT-IR에 의한 방법에서는 유기층에 소량의 메탄올이 들어 있을 경우 실리콘 오일의 Si-O-Si bond(900~1,200 cm⁻¹)와 메탄올의 C-O 결합이 겹칠 뿐만 아니라 사용한 KBr window가 손상될 수 있으므로 메탄올과 물의 완전한 제거가 중요하다. 정량분석을 위해서 소포제 제조에 사용된 실리콘 compound를 사용하여 농도를 달리하는 3종의 weight percent(wt%) 표준 용액을 제조하고, background spectrum을 측정한다. 그런 다음 농도가 다른 표준용액 3종에 대해 저농도에서 고농도 순서로 표준용액에 대한 IR 스펙트럼을 측정하여 여러 피크 중에서 Si-CH₃ bond(1261 cm⁻¹)의 피크 면적에 따른 검량선을 작성한다. Fig. 3에 농도가 다른 3종류의 실리콘 compound에 대한 IR 스펙트럼(Fig. 3a)과 이것에 대한 검량선(Fig. 3b)을 나타내었다. 처음에는 Si-O-Si bond(900~1,200 cm⁻¹)에 대해 검량선을 작성한 다음 비교실험을 한 결과 이 bond의 경우 농도 표준용액에 대한 좋은 상관관계를 갖는 검량선을 얻을 수 있었으나, 사용한 메탄올이 완전하게 제거되지 않을 경우 메탄올의 C-O bond(1,010 cm⁻¹)가 Si-O-Si bond와 겹치게 되어 정량에 영향을 미친다는 것을 확인한 후에는 Si-C bond를 사용하여 검량선을 작성하고, 미지 시료에 대한 스펙트럼을 측정하여 시료의 농도를 계산한다.¹⁰

본 실험에 사용한 기기 조건은 다음과 같다.

- 1) 제작회사: Perkin Elmer
- 2) Instrument model: 1760X

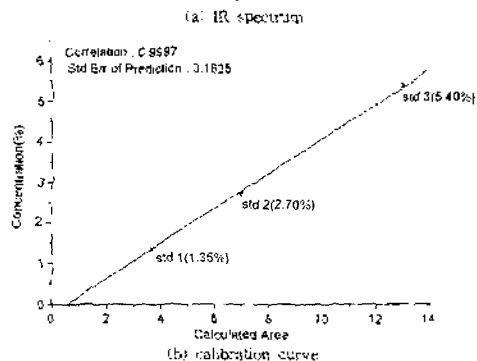
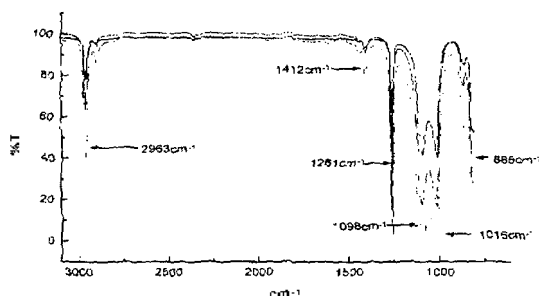


Fig. 3. Results of standard solution.

- 3) Laser: Helium-Neon (He-Ne)
- 4) Source: MIR
- 5) Detector: Internal TGS
- 6) Beamsplitter: KBr
- 7) Wavelength range: 4,000~600 cm⁻¹
- 8) Software: Spectrum for Windows-version 1.5
Spectrum Beer's Law-version 1.2

원심분리법에 의한 분석

N. C. Angelotti가 제안한 방법으로써 소포제 약 4g의 무게를 정확히 측정하여 작은 vial에 넣고 메탄올 20 ml를 가하여 1분간 세게 흔든 다음 헥산 20 ml를 가하고 vial의 뚜껑을 닫고 30분간 shaker를 이용하여 교반한다. 그런 다음 10분간 원심분리기에 넣고 돌린다. 이렇게 분리를 하면 위 층(hexane층)에는 실리콘 오일이 함유되고, 아래층(물-메탄올층)에 유화제와 다른 첨가제가 함유된다. 이런 1차 분리로는 실리콘이 완전하게 추출되지 않을 가능성이 있으므로 아래층에 다시 헥산 10 ml를 가하고 재추출을 실시한다. 두 번에 걸쳐서 모아진 헥산층을 합쳐서 헥산의 비점보다 낮은 온도에서 용매를 날려보내고 앞서서 언급한 중량법과 동일하게 건조하고 계산함으로써 소포제내 실리콘

큰 오일의 함량을 구할 수 있다?

결과 및 고찰

소포제 시료에 대한 본 실험을 실시하기 전 silicone compound를 사용한 회수율 실험을 실시하였다. 우선 한전에서 사용하고 있는 소포제는 거의 대부분 10%와 20%를 구입하여 회석하여 사용하고 있으므로 각각 10%와 20%에 해당되는 용액을 준비하여 실험을 실시하였다. 회수율 실험에 대한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1의 처음 1-3항은 약 10%, 그리고 4-6항은 거의 20% 정도의 실리콘 오일을 함유하고 있는데, 준비한 모든 시료에 대해 중량법에 의해서는 80 °C와 250 °C에서 사용한 실리콘 오일은 100% 회수가 되었으나 원심분리법에 의해서는 준비한 대부분의 시료에 대해 80 °C와 250 °C에서 약 90%정도만 회수되었다. 이런 회수율 실험의 결과로 원심분리법에

의한 방법은 실리콘 오일의 함량 분석에는 적당한 방법이 되지 못한다고 판단하였다. 분석방법의 비교를 위해 A회사에서 제조된 소포제에 대해서만 원심분리법에 의해서 비교실험을 실시하였다.

바탕실험을 마친 후, 한전의 사업소에서 구입하여 사용중인 4개 회사에서 제조된 소포제에 대해서 비교 실험을 실시하였고, 편의상 제조회사를 A, B, C 및 D로 구별하였다.

A회사 제품

본 회사 제품의 경우, 발전소에서 농도를 달리하는 시료를 확보하여 실험을 실시하였다. 2종류의 시료는 장기간 보관을 해도 층분리가 발생하지 않았고 이들에 대한 분석결과를 Table 2에 나타내었다. 먼저 Table 2의 1-5항에 나타낸 저농도의 시료에 대한 중량법과 원심분리법을 사용하여 분석한 결과를 살펴보면, 80 °C와 250 °C에서 건조한 시료에 있어서 실리콘 오일의 함량의 차이가 각각 1.2%와 0.5%로 큰 차이가 없었고,

Table 1. Results of recovery tests

(unit: wt%)

Method items	Gravimetric method			Centrifugal method		
	used	80	250	used	80	250
1	0.12	0.12	0.12	0.14	0.13	0.12
2	0.11	0.11	0.11	0.12	0.11	0.11
3	0.12	0.12	0.12	0.16	0.14	0.14
4	0.20	0.20	0.20	0.25	0.23	0.23
5	0.21	0.21	0.21	0.23	0.21	0.21
6	0.25	0.25	0.25	0.23	0.21	0.21

Table 2. Results of sample A

(unit: wt%)

method items	gravimetric method		centrifugal method		FT-IR
	80	250	80	250	
1	12.61	11.48	9.90	9.46	10.38
2	12.67	11.54	9.76	9.39	10.94
3	12.92	11.52	9.53	9.22	10.89
4	12.85	11.66	9.93	9.60	10.70
5	12.56	11.34	9.84	9.47	10.82
mcan±SD	12.72±0.14	11.51±0.10	9.79±0.14	9.43±0.12	10.75±0.20
RSD	1.10	0.87	1.46	1.32	1.86
6	23.55	23.55	16.81	16.80	21.43
7	23.47	23.37	17.71	17.60	21.10
8	22.72	22.31	17.24	17.20	21.26
9	23.17	23.17	17.50	17.39	21.67
10	22.49	22.49	17.74	17.63	20.97
mcan±SD	23.08±0.41	22.98±0.49	17.40±0.35	17.32±0.30	21.29±0.25
RSD	1.80	2.13	1.98	1.76	1.16

250 °C에서 건조한 시료에 대한 중량법과 FT-IR에 의한 결과와도 1% 이하로 방법간에 좋은 일치성을 나타내었다. 한편 원심분리법에 의한 분석결과는 바탕실험의 결과에서도 알 수 있듯이 언급한 두 방법보다 낮게 측정되었다. 즉 중량법과 비교해 보면 2~3%, FT-IR에 의한 분광법보다는 약 1.3%정도 낮은 결과를 나타내었다. 그밖에도 언급한 세 가지 방법에 대해 표준편차와 상대표준편차를 고려해 볼 때 실험에 대한 좋은 정밀성을 나타냄을 알 수 있었다. 한편 먼저 Table 2의 6-10항에 나타낸 고농도의 시료에 대한 중량법과 원심분리법을 사용하여 분석한 결과를 살펴보면, 80 °C와 250 °C에서 건조한 시료에 있어서 실리콘 오일의 함량이 0.1% 이하로 아주 유사하였고, 250 °C에서 건조한 시료에 대한 중량법과 FT-IR에 의한 결과와 약 1.7% 정도 차이가 발생하였고, 원심분리법에 의한 분석결과와는 약 4.0% 정도 낮게 측정되었다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 저농도의 시료에 비해서는 반복 실험에 의한 정밀도가 약간 낮지만 여전히 좋은 결과라고 판단된다.

B회사 제품

본 시료의 경우 장기간 보관하였을 경우 많은 시료에서 층의 분리가 발생하는 등의 문제점이 발생하였다. 실험 결과를 Table 3에 나타내었다. 본 제품의 경우 중량법에 의해서 80 °C와 250 °C 사이에 약 8% 정도로 상당한 무게 감량이 있었다. Table 1의 바탕실험 결과에서 알 수 있듯이 순수한 실리콘 오일의 경우 이 온도 범위에서 무게 감량이 없는 것으로 판단해볼 때 80 °C~250 °C에서 휘발되는 물질이 상당한 포함되어 있는 것으로 생각된다. 반면에 FT-IR에 의해서는 상당히 정밀성이 좋은 결과를 얻을 수가 있었다. 본 시료의 경우에는 FT-IR에 의한 분광법의 실시가 어려워서 중량법에 의해서 품질관리를 해야할 경우에는

Table 3. Results of sample B (unit: wt%)

method items	gravimetric method		FT-IR
	80	250	
1	21.27	13.96	10.32
2	20.75	13.94	10.34
3	21.26	11.41	10.33
4	22.22	16.15	10.42
5	21.52	11.98	10.38
mean±SD(%)	21.40±0.48	13.49±1.68	10.33±0.07
RSD(%)	2.24	12.45	0.72

Table 4. Results of sample C (unit: wt%)

method items	gravimetric method		FT-IR
	80	250	
1	18.52	17.74	16.68
2	19.06	18.24	16.72
3	18.65	18.10	16.50
4	18.98	18.04	16.53
5	19.37	18.64	16.60
mean±SD(%)	18.92±0.30	18.15±0.29	16.61±0.08
RSD(%)	1.60	1.62	0.51

250 °C에서 건조한 후 실시해야 할 것으로 판단되고 앞으로 한전은 본 시료의 경우 FT-IR에 의해 품질관리를 실시할 예정이다.

C회사 제품

본 시료는 메스 실린더를 사용할 경우, 두 층의 분리가 완전하지 않아서 전처리 방법에 언급한 분액 깔때기를 사용하여 분리하였다. Table 4에서 알 수 있듯이 80 °C와 250 °C의 두 온도에서 약 1% 이하로 별다른 차이가 없었으나 이들 결과와 FT-IR 결과에는 약 1.5% 정도의 차이가 발생하였다.

D회사 제품

이 회사의 제품의 경우 앞서서 설명한 B회사와 매우 유사한 양상을 나타내었고, 첨가제에 대한 대략적인 정성 분석결과 제조에 사용된 첨가제의 종류도 비슷한 것으로 판단된다. Table 5에서 알 수 있듯이 이 제품의 경우, B회사 제품과 유사하게 중량법에 의해서 80 °C와 250 °C 사이에 약 5% 정도로 상당한 무게 감량이 있었다. 80 °C~250 °C에서 휘발되는 물질이 상당한 포함되어 있는 것으로 생각된다. 반면에 FT-IR에 의해서는 상당히 정밀성이 좋은 결과를 얻을 수가 있었다. 본 시료의 경우, B회사 제품의 경우에서 언급

Table 5. Results of sample D (unit: wt%)

method items	gravimetric method		FT-IR
	80	250	
1	16.12	13.12	11.16
2	17.34	14.45	11.32
3	16.18	14.62	11.28
4	16.79	14.62	11.28
5	17.99	14.25	11.63
mean±SD(%)	16.88±0.71	14.21±0.56	11.33±0.16
RSD(%)	4.20	3.96	1.39

한 바와 같이 FT-IR에 의한 분광법의 실시가 어려워서 중량법에 의해서 품질관리를 해야할 경우에는 250°C에서 건조한 후 실시해야 할 것으로 판단되고 앞으로 한전은 본 시료의 경우 FT-IR에 의해 품질관리를 실시할 예정이다.

결 론

원심분리법에 의한 바탕실험 결과 소포제내의 실리콘 오일이 전량 회수되지 않으므로 오일 분석에는 그렇게 좋은 방법은 아닌 것으로 판단되나, 유화제나 증점제를 포함한 계면활성제의 분석을 위한 전처리 과정으로 활용될 수 있는 방법이라고 판단된다. 한편 A회사나 C회사에서 제조된 소포제의 경우 FT-IR에 의한 분광법에 의해서 분석하기가 어려운 현장 혹은 사업소 등에서 간단한 메스 실린더와 전기 오븐만을 사용하여 실리콘 오일의 함량을 정량할 수 있는 중량법(250°C)을 이용하여 품질관리를 실시해도 될 것으로 생각되지만 B, D 회사의 경우에는 중량법과 FT-IR에 의한 분광법에 의해서 얻은 함량은 5-8%정도로 많은 차이를 초래하므로 향후 한전에서는 이들 회사에서 제조한 소포제의 경우에는 시료를 채취하여 FT-IR에 의한 분광법에 의해서 품질을 관리할 계획이다.

중량법과는 달리 FT-IR에 의한 분광법의 경우에는 일단 방법이 확립되면 적은 시료의 양으로 짧은 시간 내에 손쉽게 분석이 가능하고 좋은 재현성을 나타내므로 언급한 전처리 방법과 함께 사용할 경우 첨가된 계면활성제의 종류와 양에 관계없이 좋은 결과를 얻을 수 있다고 생각된다.

인용문헌

1. 계면활성제분석연구회편 *신판계면활성제분석법*; 幸書房; 昭和 62년; pp. 251-289, 323-334
2. Milton J. Rosen; Henry A. Goldsmith. *Systematic analysis of surface-active agents* 2nd ed; Wiley-interscience: New York, 1972; pp. 1-55.
3. Ghandra, G. *Organosilicone materials*; Springer: New York, 1997; pp. 1-52, 181-224.
4. Ulmann. *Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Vol. A24, 57.
5. Cullum, D. C. *Introduction to surfactant analysis*; Blackie Academic & Professional: London, 1994; pp. 234-296.
6. Smith, A. L. *The analytical chemistry of silicones*; John Willey & Sons, Inc; New York, 1991; pp. 47-69, 305-345.
7. Myers, D. *Surfactant science and technology*. 2nd ed; VCH Publishers, Inc.