

화학적 항유화제에 의한 물/비튜멘 에멀전의 분리특성

박근익, 한삼덕, 노순영, 배위섭,[†] 이영우*

충남대학교 공과대학 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220

[†]세종대학교 자연과학대학 지구환경과학과
143-747 서울특별시 광진구 군자동 98

(2009년 2월 15일 접수; 2009년 3월 8일 수정본 접수; 2009년 3월 9일 채택)

Characteristics of Separation of Water/Bitumen Emulsion by Chemical Demulsifier

Kunyk Park, Sam Duck Han, Soon Young Noh, Wisup Bae,[†] and Young Woo Rhee*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University
220 Gung-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-764, Korea

[†]Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University
98 Gunja-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

(Received for review February 15, 2009; Revision received March 8, 2009; Accepted March 9, 2009)

요 약

비튜멘으로부터 효과적으로 물을 제거하기 위하여 화학적 항유화제에 의한 물/비튜멘 에멀전의 분리를 연구하였다. 비튜멘 에멀전을 모사하기 위해 모사물질로 엔진오일(GS Caltex Deluxe Gold V 7.5W/30, Hyundai gear oil 85W/140)과 아스팔트(AP-5, KS M 2201, (주)동남유화)를 사용하여 예비실험을 수행하였다. 그리고 오일샌드로부터 추출한 비튜멘을 이용하여 실험하였다. 예비실험으로 수행된 물/오일 에멀전의 분리실험에서 항유화제를 첨가하지 경우 에멀전이 분리되지 않았으며, 항유화제의 농도가 낮을 때 Hyundai 엔진오일은 GS Caltex 엔진오일보다 분리효율이 높았다. 그러나 GS Caltex 엔진오일에 비해서 분리효율의 증가율은 낮았다. Hyundai 엔진오일은 GS Caltex 엔진오일보다 점도가 높아서 물의 분산이 잘 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다. 그리고 HLB (hydrophilic - lipophilic balance) 값이 높을수록 분리효율이 높았으며, 사용된 항유화제 중 TWEEN 20 (polyoxyethylene sorbitan monolaurate solution)이 가장 좋은 분리효율을 나타내었다.

주제어 : 오일샌드, 비튜멘, 에멀전, 항유화제, 분리효율

Abstract : In this study, the separation of water/bitumen emulsion was investigated by chemical demulsification method. Motor oils (GS Caltex Deluxe Gold V 7.5W/30, Hyundai gear oil 85W/140) and asphalt (AP-5, KS M 2201, Dongnam Petrochemical MFG. Co.) were used as model oils in the preliminary experiments to effectively remove water from water/bitumen emulsion. The bitumen extracted from Canadian oilsands was used in this study. The water/oil emulsion was not separated without demulsifiers, and Hyundai motor oil showed higher efficiency of water separation at a low concentration of demulsifier compared with that for GS Caltex motor oil. However, as the concentration increased, the efficiency did not rapidly increase compared with that of GS Caltex motor oil. It was highly speculated that the water phase of Hyundai motor oil was not dispersed well compared with that of GS Caltex motor oil because the viscosity of Hyundai motor oil was much higher than that of GS Caltex motor oil. The demulsifier of higher HLB

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr

(hydrophilic - lipophilic balance) value had high separation efficiencies in water/oil emulsion. The TWEEN 20 (polyoxyethylene sorbitan monolaurate solution) showed better separation efficiency than other demulsifiers.

Key Words : Oil sands, Bitumen, Emulsion, Demulsifier, Separation efficiency

1. 서 론

세계 석유 생산량은 늦어도 2011년 전에 정점에 이르고, 이후 급락할 것이라는 경고가 발표된 바 있다. 특히 생산 여건이 좋은 원유는 이미 2005년 전후로 생산량이 정점에 도달했으며, 생산여건이 나쁘고 품질이 떨어지는 중유도 2011년에는 생산량이 정점에 이를 것으로 분석되고 있다. 이에 대비하여 세계 각국은 대체에너지와 비재래 석유에 대한 개발에 매진하고 있다. 비재래 석유는 기존의 석유와 유사한 탄화수소의 형태를 하고 있는 에너지원으로 오일샌드(oil sands), 오일셰일(oil shale), 가스하이드레이트(gas hydrate), 치밀가스(tight gas), 석탄층메탄(coal bed methane) 등이 있다. 이 중에서도 최근 오일샌드가 부각되고 있다[1-2].

오일샌드란 비튜멘, 모래, 물, 점토의 혼합물로서 비튜멘을 포함하고 있기 때문에 소정의 공정을 거치게 되면 석유를 대체하여 사용할 수 있다. 오일샌드는 효율은 낮지만, 매우 많은 매장량을 보유하고 있다. 특히 캐나다 앨버타 주의 오일샌드의 매장량은 약 8,300억 배럴로 매우 거대한 매장량을 보유하고 있다[3-5]. 오일샌드를 잘 개발하여 활용하면 차세대 에너지로 넘어가는 과도기를 지탱하는 힘이 될 것이다.

오일샌드의 생산 방법은 노천채굴법과 지하회수법으로 나눌 수 있다. 노천채굴법은 석탄을 캐듯이 노천에서 오일샌드를 채굴하는 방법이고, 지하회수법은 생산정에 뜨거운 스팀을 주입하여 석유성분을 녹인 뒤 뽑아내는 방법이다. 보다 깊은 곳의 오일샌드를 회수할 수 있기 때문에 널리 이용되고 있다[6]. 지하회수법은 SAGD (steam assisted gravity drainage)법, CSS (cyclic steam stimulation)법, THAI (toe to heel air injection)

법 그리고 VAPEX (vapor extraction process)법 등이 있으며, 이 중에서 가장 널리 사용되는 방법은 SAGD법이다. SAGD법을 사용하면 뜨거운 스팀 때문에 물, 비튜멘, 물/비튜멘 에멀전의 형태로 생산되며, 에멀전의 효과적인 분리가 필요하다[7-8].

에멀전을 분리하는 방법으로는 화학약품 첨가에 의한 화학적 분리방법, 정전기적 성질을 이용한 분리방법, 멤브레인을 이용한 분리방법, 마이크로파에 의한 분리방법 등이 있다. 그중에서 가장 많이 사용되고 있는 방법은 화학약품을 이용한 분리방법으로 에멀전의 분리효율이 가장 좋은 것으로 보고되고 있다 [9-12].

물/비튜멘 에멀전 분리의 전체적인 공정은 Figure 1과 같다. SAGD법에 의해 생산된 물과 비튜멘 그리고 물/비튜멘 에멀전은 FWKO (free water knock-out)공정을 거치면서 다량의 물이 제거된다. FWKO를 거치면 온도가 급격하게 낮아져 비튜멘 에멀전의 점도가 매우 높아지므로 비튜멘 에멀전을 나프타로 희석시켜 점도를 낮춘 뒤, oil-treater로 보낸다. Oil-treater를 거치면서 물/오일 에멀전은 0.5% BS&W (basic sediments and water)이하로 바뀌어 저장소로 보내진다.

본 연구에서는 oil-treater단계에서 항유화제를 이용하여 물/비튜멘 에멀전을 효과적으로 분리시키는 방법에 대해서 연구하였다. 비튜멘 모사물질로 엔진오일 (GS Caltex Deluxe Gold V 7.5W/30, Hyundai gear oil 85W/140)과 아스팔트 (AP-5, KS M 2201, (주)동남유화)를 사용하였다. 항유화제가 분리효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 항유화제의 종류와 농도에 따른 분리효율을 측정하였다. 예비실험에서 좋은 성능을 보인 항유화제를 선택하여 오일샌드에서 추출한 실제 비튜멘에 적용시켜 분리효율을 측정하였다.

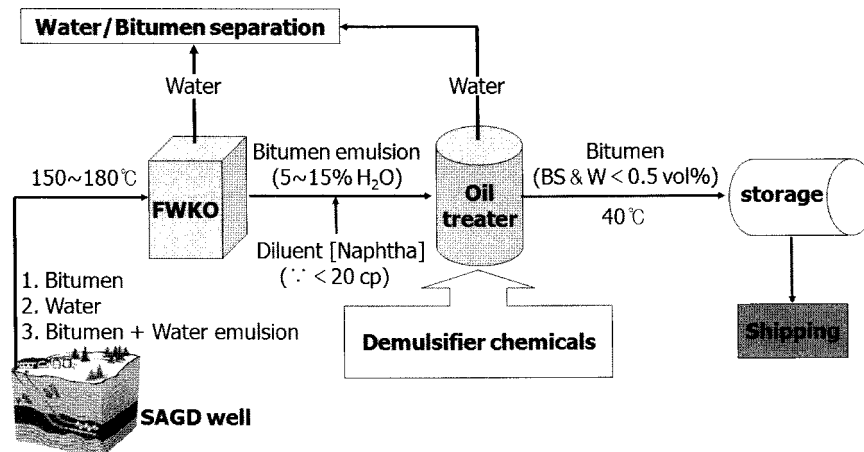


Figure 1. Schematic diagram of water/bitumen separation process.

Table 1. Properties of the demulsifier

Demulsifier	Molecular weight	Chemical formula	Vapor density (H ₂ O=1)	Specific gravity	Viscosity ¹ (cP)
TWEEN 20	1226	C ₁₈ H ₃₄ O ₆ (C ₂ H ₄ O) _n	1.106	1.084	400
PEG 1000	950 ~ 1050	HO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	1.101	1.1170	18.3
Octylamine	129.25	CH ₃ (CH ₂) ₇ NH ₂	4.5	0.782	1.4
Formic acid	46.03	HCO ₂ H	1.6	1.22	1.804

¹Value at 20 °C

2. 실험

2.1. 비튜멘 모사물질

비튜멘 에멀전으로부터 물을 효과적으로 분리하기 위하여 비튜멘 모사물질로 예비실험을 실시하였다. 모터오일과 아스팔트를 비튜멘 모사물질로 사용하였다.

2.1.1. 모터오일

모터오일은 GS Caltex 엔진오일(GS Caltex Deluxe Gold V 7.5W/30)과 Hyundai 엔진오일(Hyundai gear oil 85W/140)을 사용하였다. 비튜멘 모사물질의 점도를 회전 점도계(Brookfield, LVI)를 이용하여 40°C에서 측정하였다. GS Caltex의 엔진오일의 점도는 88 cP였으며, 현대 엔진오일의 점도는 440 cP였다.

2.1.2. 아스팔트

아스팔트(AP-5, KS M 2201, (주)동남유화)를 이용하여 실험하였다. 아스팔트는 상온에서 고체 상태로 존재하기 때문에 온도를 80°C로 올려 이 상태에서 물을 균일하게 섞었다. 그리고 다시 온도를 40°C로 낮추면 고체상태가 되는데 톨루엔을 이용해 녹이고 점도를 낮추어 주었다. 이 때 에멀전과 톨루엔의 부피비를 1 : 1로 하여 점도를 6 cP로 맞추었다.

2.2. 비튜멘

THF (tetrahydrofuran)를 용매로 사용하여 캐나다 ARC (Alberta Research Council)의 오일샌드로부터 비튜멘을 추출하였다. 먼저 THF를 사용하여 오일샌드에서 비튜멘 성분을 녹인 다음 여과지를 이용하여 THF에 녹지 않는 모래 등을 걸러내었다. 오일샌드 100 ml당 THF 100 ml를 사용하였다. 그리고 THF에 녹아있는 비튜멘을 회수하기 위하여 회전식 진공증발기 (EYELA, N-N series)에서 80°C로 THF를 제거하였다.

초음파발생기를 이용하여 비튜멘과 물을 균일하게 혼합하여 비튜멘 에멀전을 만들었다. 40°C에서 에멀전의 점도는 270 cP로 매우 높아 톨루엔을 이용해 점도를 낮추어 주었다. 이 때 비튜멘 에멀전과 톨루엔의 부피비를 2 : 1로 하여 점도를 9 cP로 맞추었다.

2.3. 향유화제

TWEEN 20 (polyoxyethylene sorbitan monolaurate solution,

HLB=16.7), PEG 1000 (polyethylene Glycol 1000, HLB=16.0), octylamine (HLB=6.8), 개미산(formic acid)을 향유화제로 사용하여 에멀전의 점도 및 향유화제의 종류에 따른 분리성능을 조사하였다. 향유화제의 기본 물성을 Table 1에 나타내었다.

2.4. 실험방법

비튜멘 에멀전을 모사하기 위하여 초순수(deionized water)와 비튜멘 모사물질을 15:85의 비율로 혼합하였다. 그리고 비튜멘 에멀전과 같은 상태를 만들기 위하여 초음파 발생기(Myung Sung Ultrasonic Co., MUS-2028M)를 사용하여 27,600 ~ 28,000 Hz 범위에서 물/오일 에멀전을 만들었다. 제조된 에멀전은 항온조에서 40°C로 유지시켰다.

물/오일 에멀전이 40°C로 온도평형이 이루어 졌을 때, 향유화제를 에멀전에 첨가하여 섞어주었다. 그리고 향유화제를 에멀전에 넣고 에멀전이 완전히 분리될 때까지 매 시간마다 분리효율을 측정하였다. 향유화제 종류에 따라 농도(0.01 ~ 5 M)를 변화시켜 시간에 따른 분리효율을 측정하였다. 또한 향유화제를 넣지 않았을 때의 에멀전의 분리 상태를 측정하였다 (Figure 2).

일정 시간이 흐른 뒤, 향유화제를 첨가한 물/오일 에멀전은 Figure 3과 같이 향유화제/오일 층, 물/오일 층, 오일/물 층, 향유화제/물 층의 네 층으로 분리되었다. 분리효율은 다음과 같이 정의하였다[13]:

$$\text{Separation efficiency}(\%) = \frac{V_S}{V_W + V_D} \times 100 \quad (1)$$

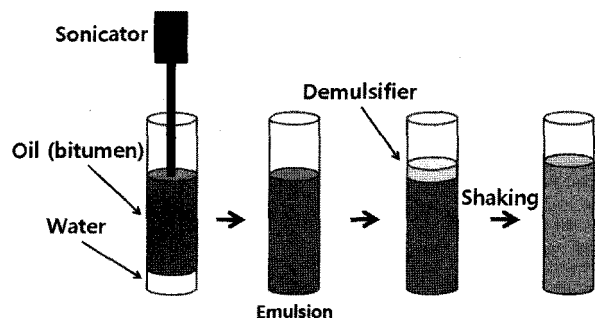


Figure 2. Schematic diagram for the experimental method.

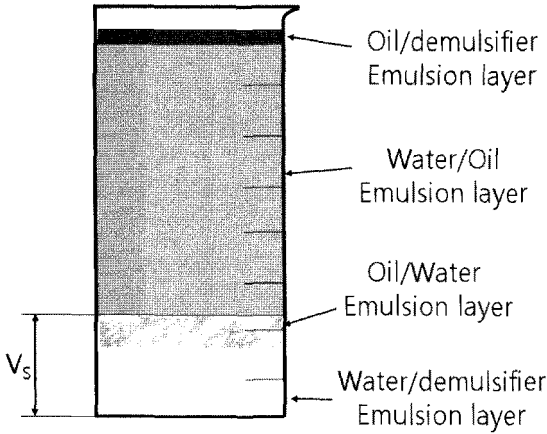


Figure 3. Schematic diagram of the container for measuring water separation efficiency.

여기서, V_s 는 에멀전으로부터 분리된 층의 부피(오일/물 에멀전 층 부피 + 항유화제/물 에멀전 층 부피)이고 V_w 는 원래 물의 부피 그리고 V_D 는 항유화제의 부피이다.

3. 결과 및 토론

본 연구에서는 비튜멘 점도, 항유화제 종류 그리고 항유화제 농도가 물/비튜멘 분리에 미치는 영향을 조사하였다. 비튜멘 점도의 영향을 알아보기 위하여 두 종류의 엔진오일을 모델오일로 사용하였다. 그리고 항유화제를 사용하여 각각의 농도에 따른 분리효율을 측정하였다.

3.1. 비튜멘 모사물질

3.1.1. 모터오일

Figure 4는 낮은 점도의 GS Caltex 엔진오일에 대한 항유화

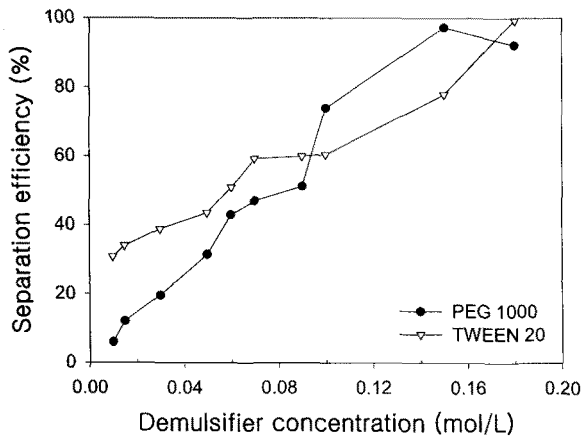


Figure 4. Effect of the demulsifier concentration on separation of water/oil emulsion (GS Caltex motor oil - TWEEN 20, PEG 1000).

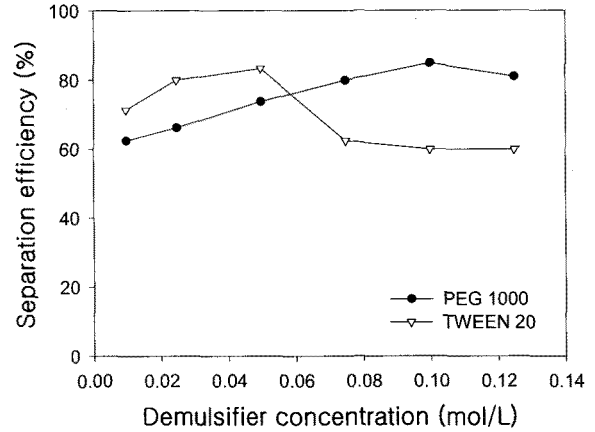


Figure 5. Effect of the demulsifier concentration on separation of water/oil emulsion (Hyundai motor oil - TWEEN 20, PEG 1000).

제의 종류와 농도의 영향을 보여준다. TWEEN 20과 PEG 1000은 모두 농도의 증가에 따라 분리효율이 증가하는 경향을 나타내었다. 초반에는 분리효율이 낮지만, 농도가 높아질수록 급격하게 분리효율이 높아졌다. 이것으로 볼 때, 낮은 점도의 엔진오일은 항유화제의 영향을 매우 많이 받는다는 것을 알 수 있다. 이는 항유화제의 농도가 높을수록 에멀전에 분산되어 있는 물을 많이 유착시킬 수 있기 때문인 것으로 판단된다.

Octylamine과 개미산을 항유화제로 사용한 경우, 24 시간이지난 후에도 분리되는 현상이 나타나지 않았다. 이에 대한 구체적인 이유는 규명되지 않았지만, 이 두 가지 항유화제는 사용된 엔진오일에 대해 항유화 성능이 없다고 판단된다.

Figure 5와 Figure 6은 높은 점도의 Hyundai 엔진오일에 대한 항유화제의 종류와 농도의 영향을 보여준다. Figure 4와 비교할 때, Figure 5는 초반에는 비교적 높은 분리효율로 시작해서 농도가 높아질수록 최대분리효율까지 증가하지만, 최대점을 지난 후부터 감소하였다. 또한 TWEEN 20과 PEG 1000은 그 농도는 달랐지만 최대분리효율은 서로 비슷하였다. 이것을 통해 높은 점도의 오일은 항유화제의 영향을 덜 받는다는 것을 유추할 수 있다. Figure 4와 Figure 5로부터 낮은 점도의 엔진오일보다 높은 점도의 엔진오일이 저농도의 항유화제에 대해 분리효율이 높다는 것을 알 수 있다. 특히 TWEEN 20이 PEG 1000보다 저농도에서 분리효율이 높음을 알 수 있다. 분리하고자 하는 오일의 점도가 높는데 비해 적은 농도의 항유화제 밖에 사용할 수 없는 경우엔 TWEEN 20의 선택이 유리하다고 판단된다.

개미산과 Octylamine을 항유화제로 사용한 경우 GS Caltex Deluxe 엔진오일에서는 분리가 되지 않았으나, Hyundai 엔진오일에서는 분리가 일어나는 것을 알 수 있었다. 이는 오일에 포함되어 있는 성분의 차이로 인해 항유화제가 각각 다르게 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

위의 결과로부터 유추해 볼 때, 대체적으로 항유화제의 농도가 증가함에 따라 분리효율도 같이 증가하며, HLB값이 커질수록 분리효율이 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 점도가 높

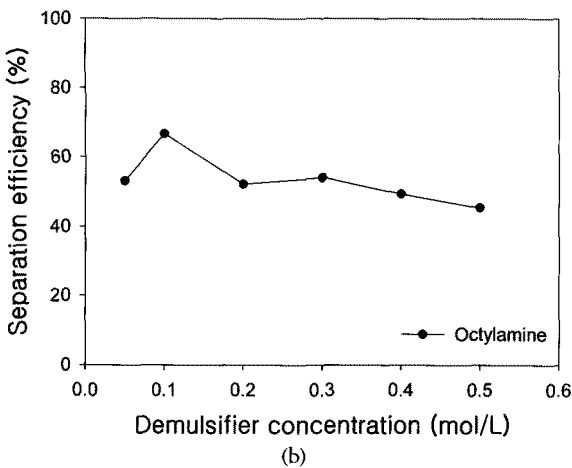
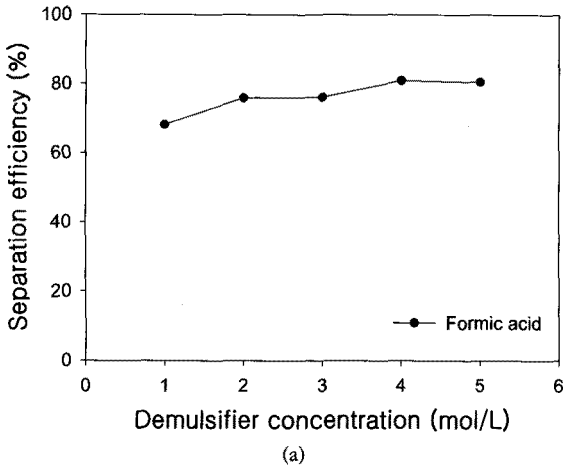


Figure 6. Effect of the demulsifier concentration on separation of water/oil emulsion (Hyundai motor oil - (a) formic acid, (b) octylamine).

은 물/오일 에멀전에서는 농도에 따라 분리효율이 증가하다가 어느 일정한 최고점에 도달한 후 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 점도가 낮은 엔진오일에서는 전체적으로 분리효율이 증가하는 경향을 나타내었으며, 최대분리효율이 높음을 알 수 있다. 따라서 오일의 점도가 에멀전의 분리에 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

3.1.2. 아스팔트

아스팔트를 물과 혼합하여 에멀전을 만든 후, 예비실험에서 좋은 성능을 보인 항유화제 TWEEN 20과 PEG 1000을 이용하여 분리효율을 조사하였다. Figure 7은 TWEEN 20과 PEG 1000의 농도를 각각 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 M로 하여 측정된 분리효율을 나타낸 그래프이다. TWEEN 20의 경우 0.04 M일 때 분리효율이 93.3%로 가장 높았고, PEG 1000의 경우에는 0.03 M일 때 분리효율이 74.7%로 가장 높았다. 물/오일 에멀전에서 HLB값이 커질수록 물의 분리효율이 높아진 것과 유사하게 물/아스팔트 에멀전에서도 역시 TWEEN 20 (HLB=16.7)이 PEG 1000 (HLB=16.0)보다 분리효율이 높게 나타나는 것을 알 수 있었다.

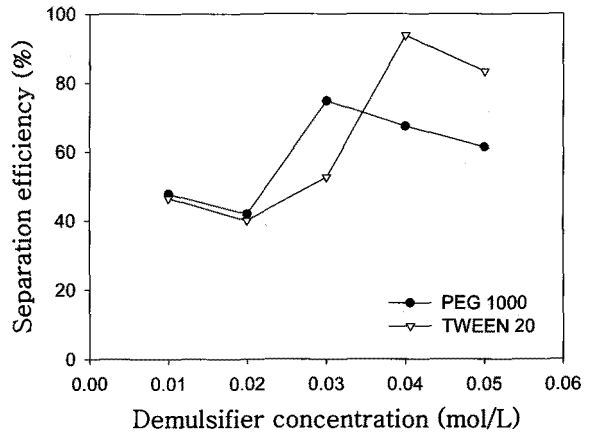


Figure 7. Effect of the demulsifier concentration on separation of water/asphalt emulsion (Asphalt - TWEEN 20, PEG 1000).

3.2. 비튜멘

비튜멘을 오일로 사용하여 물과 혼합해서 에멀전을 만든 후, 예비실험에서 좋은 성능을 보인 항유화제 TWEEN 20과 PEG 1000을 이용하여 분리효율을 조사하였다.

오일샌드 18 L 중에서 얻은 순수한 비튜멘의 양은 대략 1.5 L로 오일샌드의 약 8%를 차지한다. 비튜멘은 상온에서 점도가 780 cP였으며, 99.2%가 톨루엔에 녹는 성분으로 이루어져 있다.

Figure 8은 TWEEN 20과 PEG 1000의 농도를 각각 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 M로 하여 물/비튜멘 에멀전의 분리효율을 나타낸 그래프이다. TWEEN 20의 경우 0.02 M일 때 분리효율이 92%로 가장 높았으며, PEG 1000의 경우에는 0.03 M일 때 분리효율이 74.7%로 가장 높았다. 전체적인 효율을 고려하면 TWEEN 20을 사용하였을 때 분리효율이 더 높은 것을 알 수 있었다.

TWEEN 20 (HLB=16.7)을 항유화제로 사용하였을 경우 PEG 1000 (HLB=16.0)에 비해 더 높은 분리효율을 보였다.

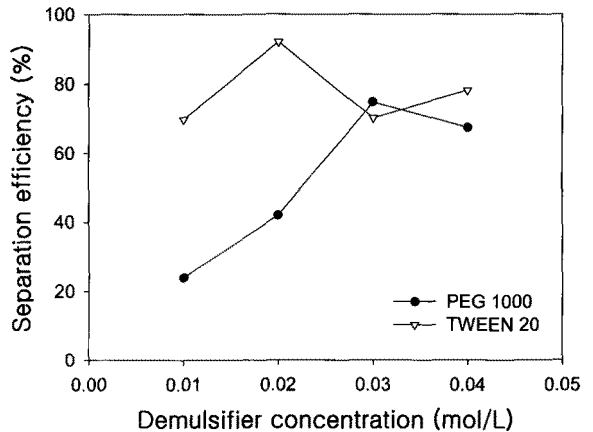


Figure 8. Effect of the demulsifier concentration on separation of water/bitumen emulsion (Bitumen - TWEEN 20, PEG 1000).

물/오일, 물/아스팔트 실험과 마찬가지로 HLB값이 커질수록 물의 분리효율이 높아짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 물/비튜멘 에멀전의 분리에서 비튜멘의 점도와 항유화제의 종류와 농도에 따른 영향을 조사하였다. 예비실험으로 비튜멘 대신 2종의 엔진오일과 아스팔트를 모델오일로 사용하여 점도의 차이를 비교하였으며, 항유화제의 농도에 따른 분리효율을 측정하였다. 그 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 물/오일 에멀전의 분리에서 오일의 점도와 항유화제의 농도가 분리효율에 큰 영향을 미쳤다. 대체적으로 HLB값이 증가함에 따라서 분리효율이 높았다.
- (2) 개미산과 octylamine을 항유화제로 사용하였을 경우 Hyundai gear oil에서만 분리가 일어났으며, 이로부터 에멀전의 항유화제를 선택적으로 사용해야함을 알 수 있다.
- (3) 물/아스팔트 에멀전과 물/비튜멘 에멀전의 분리는 점도가 높은 물/오일 에멀전의 분리와 유사한 경향을 나타내었다.

감 사

본 연구는 에너지관리공단의 에너지자원기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Hirsch, R. L., Peaking of World Oil Production: Recent Forecasts, National Energy Technology Laboratory, Dept. of Energy, Feb. 5, 2007.
2. Campbell, C. J., The Availability of Non-conventional Oil and Gas, The Office of Science and Innovation, Department of Trade and Industry, London, 2006.
3. Park, Y. K., Choi, W. C., Jeong, S. Y., and Lee, C. W., "High Value-added Technology of Oilsands," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(2), 109-116 (2007).
4. Engelhardt, R., An Introduction to Development in Alberta's Oil Sands, School of Business at University of Alberta, Feb. 10, 2005.
5. Hirsch, T., Treasure in the Sand : An overview of Alberta's Oil Sands Resources, Canada West Foundation, April 2005.
6. Frimpong S., Hu, Y., and Awuah-Offei, K., "Mechanics of Cable Shovel-formation Interactions in Surface Mining Excavations," *J. Terramechanics*, **42**(1), 15-33 (2005).
7. Butler, R. M., and Stephens, D. J., "The Gravity Drainage of Steam Heated Heavy Oil to Parallel Horizontal Wells," *J. Can. Petrol. Technol.*, **20**(2), 90-96 (1981).
8. McLennan, J. A., Ren, W., Leuangthong, O., and Deutsch, C. V., "Optimization of SAGD Well Elevation," *Natural Resources Research*, **15**(2), 119-127 (2006).
9. Little, R. C., and Patterson, R. L., "Breaking Emulsions in Navy Bilge Collection and Treatment Systems," *Environ. Sci. Technol.*, **12**(5), 584-590 (1978).
10. Arnold, K., and Stewart, M., Surface Production Operation, 1, Gulf publishing company, Huston, 1986.
11. Sun, D., Duan, X., Li, W., and Zhou, D., "Demulsification of Water-in-oil Emulsion by Using Porous Glass Membrane," *J. Membr. Sci.*, **146**(1), 65-72 (1998).
12. Lissant, K. J., Demulsification: Industrial Application (Surfactant Science Series), Marcel Dekker Inc., New York, 1983.
13. Kukizaki, M., and Goto, M., "Demulsification of Water-in-oil Emulsions by Permeation through Shirasu-porous-glass (SPG) Membranes," *J. Membr. Sci.*, **322**(1), 196-203 (2008).