

## Polyoxyethylene monooleate 및 oleyether계 유분산제의 제조와 Bunker B유의 분산효율에 미치는 영향

염 규 설 · 강 두 환\*

한국기기유화 시험 연구원

\*단국대학교 고분자 공학과

### Preparation of Oil dispersants using polyoxyethylene Monooleate and Oleyether and its Effect on dispersing efficiency to Bunker B Oil

Yeom, guy-seol · Kang, doo-whan\*

*Korea Machinery Meter & Petrochemical Testing & Research Institute.*

*\*Dept. of Polymer Sci. & Engineering, College of Engineering, DanKook Univ.*

(Received March, 30, 1995)

#### ABSTRACT

Oil dispersants using polyoxyethylene monooleate, polyoxyethylene oleyether, and poly(oxypropylene-oxyethylene)glycol block copolymer were prepared, and oil dispersant efficiency was measured using vertical shaking flask method to 4 kinds of Bunker B oil with different physical properties by applying the prepared dispersants. Although the dispersant efficiency was differed according to the differences of physical properties of Bunker B oil, the dispersant prepared using polyoxyethylene oleyether was the most effective to disperse the oil into water. The impurities like surfur contained in sample oil have to be removed by filtration to obtain the correct degree of absorption using UV spectrophotometer.

#### I. 서 론

해양에 기름이 유출되어 오염사고가 발생하였을 경우 뽀이나 스키머 같은 기계적 장비를 이용하여 방제 하기에 어려운 기상조건일 때는 화학적 유분산제가 쓰인다. 화학적 분산을 일으킬 수 있는 표면활성제들은 친유성기와 친수성기로 구성되어 있으며 이를 필름상으로 유층에 가했을 때 기름과 물의 경계면에 위치하여 계면장력을 감소시키고 미세화된 기름의 입자들을 수면내로 확산시킨다.<sup>1)</sup> 이러한 확산은 표면활성제에 의해 기름/물의 경계면에 인장력이 생기기 때문이며

지속적인 확산은 해수의 유동에너지를 의해 희석과 분산이 이루어지게 한다. 미세하게 분산된 기름방울들의 전체 계면체적은 계면장력이 감소할수록 커지며 표면활성제는 이런 계면장력의 정도나 분자형태에 따라 젖음제, 거품제, 청정제, 유화제 등으로 구분되고<sup>2)</sup> 화학적 이온의 성질에 따라서는 양이온, 음이온, 비이온으로 구분되는데 비교적 독성이 낮은 비이온계가 유출유의 방제에 가장 많이 이용된다.<sup>3)</sup>

화학적 유분산제가 사용되기 시작한 것은 1960년대 초이나 이 당시의 유분산제들은 독성이 매우 높았는데 이는 1967년 영국 서부 해안에서 발생한 Torrey Canyon 유조선이 좌초되어 이들 분산제를 다량으로 사용

한 결과 해양 생태계에 대한 파괴가 일어나므로서 사용을 제한하게 되었다.<sup>4)</sup> Torrey Canyon 사고 이후 유분산제는 oil에 대한 사용량을 줄이는 방안과 큰 에너지가 소요되는 혼합과정을 줄이는거나 없애는 쪽으로 연구가 진행되어 분산제의 효율이 1:1에서 1:30까지의 oil을 처리할 수 있게 되었다.<sup>5)</sup>

Warren Spring Laboratory에서 개발된 농축형 유분산제는 일반적인 유분산제보다 10배 이상의 효과가 있었으며 특히 주목할만한 것은 혼합 과정을 생략할 수 있게 되어 항공기 방제와 같은 유용한 수단을 도입할 수 있게 되었다.<sup>6)</sup>

이들 자체혼합 유분산제들의 유분산 기구는 전체 기름/물의 불규칙하게 여러 형태로 이루어진 경계면에서 분산제의 불규칙한 확산에 기인된 계면장력의 차이로부터 계면의 빠른 운동을 일으키는 확산압력이 생기며, 이런 경계면에서의 난류현상(turbulence)으로 기름이 물층으로 분산되는 것을 돕는다.<sup>7)</sup> 해양 선진국들은 해양오염방지 약제인 유분산제에 대한 다양한 연구와<sup>8)</sup> 축적된 기술로 해양환경을 정화하고 생태계를 유지하는데 많은 노력을 기울이고 있으나, 우리나라에서는 해양오염을 방제해 주기 위한 유분산제의 개발에 대한 연구가 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 유분산제의 분산효율을 측정하는 대표적인 시험유인 B중유에 대하여 효과적으로 처리할 수 있는 저독성의 polyoxyethylene monooleate계(PG계), polyoxyethylene oleylether계(PA계) 및 poly(oxypropylene-oxyethylene)glycol block copolymer계(PC계) 유분산제를 제조하여 이를 물성이 다른 B중유의 각 시료에 대하여 처리하였고 유분산 효율을 수직진탕 플라스크법으로 측정하였으며 처리시간에 따른 유적의 농도 변화를 GC와 UV 등으로 확인하였다.

## II. 실험

### 1. 시 약

Polyoxyethylene monooleate, polyoxyethylene oleylether, poly(oxypropylene-oxyethylene)glycol block copolymer는 한국 포리올 Co. 제품을 사용하였으며 기유는 현대정유(주)사의 액상 파라핀을 사용하였다.

시험유인 B중유는 현대, 쌍용, 유공, 호남정유의 제

품을 그대로 사용하였으며 사염화탄소, 이소프로필알콜, 염화칼슘은 특급 시약을, 무수황산나트륨은 일급 시약을 사용하였다.

### 2. Polyoxyethylene monooleate계(PG계) 유분산제 제조

교반기, 시료 유입구 및 질소가스 도입관이 장착된 500mL 3구 플라스크에 기유를 70mL 넣고 상온에서 10분간 교반시킨 뒤 polyoxyethylene monooleate 20mL를 가하고  $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 교반하였다. 반응 완료 후 sorbitan monopalmitate와 sorbitan monooleate를 각각 2.5mL씩 적가하고 완전 혼합되도록 60분간 교반한 뒤 액상의 반응 생성물을 얻었다.

### 3. Polyoxyethylene oleylether계(PA계) 유분산제 제조

2.의 반응기에 기유를 70mL 넣고 상온에서 10분간 교반시킨 뒤 polyoxyethylene oleylether 20mL를 가하고  $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 교반하였다. 반응 완료 후 sorbitan monopalmitate와 sorbitan monooleate를 각각 2.5mL씩 적가하고 완전 혼합되도록 60분간 교반한 뒤 액상의 반응 생성물을 얻었다.

### 4. Poly(oxypropylene-oxyethylene)glycol block copolymer계(PC계) 유분산제 제조

2.의 반응기에 기유를 70mL 넣고 상온에서 10분간 교반시킨 뒤 poly(oxypropylene-oxyethylene)glycol block copolymer 20mL를 가하고  $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 교반하였다. 반응 완료 후 sorbitan monopalmitate와 sorbitan monooleate를 각각 2.5mL씩 적가하고 완전 혼합되도록 60분간 교반한 뒤 액상의 반응 생성물을 얻었다.

### 5. 수직 진탕 플라스크법에 의한 분산효율 측정

제조한 각 유분산제의 분산 성능은 Labofina법<sup>9, 10)</sup>을 개량한 수직 진탕 플라스크법을 사용하여 측정하였다. 분산 실험장치는 원통모양의 100mL분액 깔대기를 진탕기에 부착하여 분당 300회 수직으로 진탕되도록 제작하였으며 온도는  $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ , 상대습도는  $60\pm 5\%$ 에서 수행하였다. 혼합유는 B중유 20mL에 유분산제 4mL를 가하여 충분히 혼합한 뒤 사용했다. 분액

시험관 3개에 KS M 2009에 규정하는 인공해수 50 mL 및 유분산제 혼합유 2mL를 각각 정확하게 넣고 진탕기로 수직방향으로 5분간 매분 300왕복, 진폭 40 mm로 진탕 각각 0.5분, 10분, 60분간 정치했다. 정치 후 분액시험관의 하부에서 유화층을 약 30mL 뽑아 비이커에 채취했다. 채취한 유화층을 저으면서 25mL를 정확하게 새로운 분액시험관에 피펫을 사용하여 취한 다음 이것에 염화칼슘 약 3g을 가하고 사염화탄소 30 mL로 유화층 중의 유분을 추출하였다. 추출한 사염화탄소층에 무수황산나트륨 적량을 가하여 탈수한 뒤 이소프로필 알콜 5mL를 가하여 맑게 하고 또다시 사염화탄소를 가하여 전량이 50mL로 되게 하였다. 이것을 파장 650nm에서 흡광도를 측정하고 시험에 사용한 B중유로 미리 작성한 검량선에 의하여 추출액 25 mL 중의 유분량(mL)을 구하고 다음 식에 의해 분산효율을 측정했다.

$$\text{유화율(\%)} = \frac{\text{추출액 중의 유분량(mL)}}{2 \times 10/12 \times 25/52} \times 100$$

#### 6. 에멀전의 안정도 시험

유분산제에 의해 유화된 에멀전의 안정도를 비교하기 위하여 B중유를 수직 진탕 플스크법으로 동일하게 유화시켰다. 60분 경과 후, 분산효율 시험을 위해 채취하고 남은 시료를 균일하게 혼합하여 하부에서 5mL를 채취하고 20mL의 사염화탄소로 추출하였다. 이 시료를 무수황산나트륨으로 탈수하여 GC 및 UV를 측정하고 유분산제를 첨가하지 않은 B중유에 대하여 측정한 값과 비교하였다.

#### 7. B중유의 물성 시험

B중유의 특성에 따른 유분산제의 분산효율을 알아보기 위하여 국내 4종의 B중유를 구입하여 인화점, 동점도,

유동점, 찌끼탄소, 수분, 회분, 황분을 KS M 2614에 의하여 측정했다.

#### 8. 기기분석

가스크로마토 그래피 : GC 그래프는 Shimadzu 사제 GC-14A를 사용하여 측정하였으며 컬럼은 capillary CBP1-M25-025를 사용했다. 운반가스는 질소를 사용하였으며 검출기는 F.I.D를 사용했다.

주입구와 검출기 온도는 320°C로 했으며 컬럼은 80~300°C 범위에서 10°C/min의 속도로 승온시켜 측정하였고 용매는 CCl<sub>4</sub>를 사용했다.

자외선 분광 분석기 : UN 스펙트로 그래프는 Shimadzu사제 UV-2201을 사용하여 측정하였고 파장은 200~500nm, 슬릿 간격은 5.0nm로 측정하였으며 유분의 농도 측정시는 파장 650nm, 슬릿 간격 5.0nm로 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 유분산제의 분산효율

유분산 효율을 측정하는데 있어서 사용한 B중유의 시료 A, B, C 및 D에 대한 물성치를 KS M 2614에 의하여 측정하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 시료 A와 B는 탈황 공정을 거친 저유황 B중유이며 시료 C와 D는 탈황 공정을 거치지 않은 고유황 B중유이다. 시료의 동점도는 A가 가장 높은 34.76이었으며 가장 낮은 시료는 B로서 28.10이었다. 제조한 PG계, PA계, PC계의 유분산제를 국내 생산 B중유 4종에 대해 수직진탕 플스크법으로 분산효율을 측정하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 유분산제와 B중유의 혼합비는 1:5로 하였으며 인공해수에 적가하기 전에 미리 혼합유를 만들고 충분히 교반하여 사용하였다. 유

Table 1. Physical properties of Bunker B

Items Samples	Flash point (°C)	Kinematic viscosity (50°C, cSt)	Pour point (°C)	Carbon content (%)	Water content (Volume %)	Ash content (%)	Sulfur content (%)	Specific gravity (15/4°C)
A	110	34.76	-2.5	4	0.05Less	0.02	1.0	0.9145
B	108	23.24	-2.5	4	0.05Less	0.02	1.0	0.8896
C	115	28.10	-2.5	5	0.05Less	0.03	2.4	0.9106
D	116	25.51	-2.5	5	0.05Less	0.03	2.2	0.9089

분을 추출한 뒤 탈수하였고 전체량이 50mL가 될 때까지 사염화탄소를 가하였다.

이 용액을 종이필터로 여과하여 유분의 농도를 측정하였다. Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 각 유분산제의 분산효율은 polyoxyethylene alkylether계가 가장 우수하였으며 정치 후 10분이 지난 뒤에도 약 60%의 분산효율을 나타내고 있어 안정성도 우수하였다. 여과한 뒤 측정한 B중유의 유종에 따른 분산효율을 정치 후 10분을 기준으로 살펴보면 polyoxyethylene monooleate계 유분산제는 최저와 최고의 차이가 약 8%였으며 polyoxyethylene oleyether계는 약 7%, poly(oxypropylene-oxyethylene)glycol block copolymer계는 약 5%였다. 이와같은 차이는 B중유의 각 시료가 갖는 물성의 차이 때문으로 C와 D의 경우 분산효율이 비슷했으나 황분만 같고 비중과 동점도가 다른 A와 B의 경우는 분산효율에 다소 차이가 있는 것으로 나타났다. 또한 유분을 추출하고 전체량을 50 mL가 될 때까지 사염화탄소를 가한 뒤 종이필터로 여과하지 않고 자외선 분광 분석기로 유분산 효율을 측정한 결과를 Table 3에 나타내었다. B중유의 시료 C 및 D에서의 유분산 효율은 0.5min에 있어서 100%를 넘고 있으며 이는 여과한 다음 측정한 시료에 비해서

월등히 높은 분산효율을 나타내고 있는 반면 시료 A와 B에 대해서는 거의 유사한 효율을 나타내었다. 이는 탈황공정을 거치지 않고 시료 C 및 D와 탈황공정을 거친 시료 A 및 B에 대한 차이로 생각되어지는데 탈황공정을 거치지 않으므로 시료 중에 함유되어 있는 유황입자들이 자외선 분광 분석시 흡광도에 영향을 미쳐 실제 유분 농도보다도 과대하게 높은 값을 나타내고 있는 것으로 사료된다. 따라서 유분산 효율을 측정하는데 있어서 일반적으로 이용되고 있는 자외선 분광 분석법에 의해 유분 농도를 측정하는 경우 유황과 같은 불순물이 함유되므로 빛이 산란되어 그 농도를 정확히 측정하지 못하므로 이들을 제거해 준 다음 측정되어야 될 것으로 사료된다.

화학적 유분산제의 분산 성능은 분산 속도나 분산된 유적(oil droplets)의 안정도와 매우 관련이 크며<sup>10, 11)</sup> 기름과 접촉시 형성되는 에멀전 상태의 미세한 유적들을 얼마나 효율적으로 수중으로 분산시킬 수 있는가 하는 것은 중요한 일이다. 이러한 에멀전 상태의 유적들이 보다 미세화되거나 운동에너지가 없는 상태에서 다시 표층으로 떠오르는 과정을 시간대별로 GC 및 UV를 통하여 확인하였다.<sup>12)</sup>

PG계, PA계 및 PC계 유분산제로 B중유의 시료를

Table 2. Efficiency of oil dispersants by measuring the oil droplet concentration after filtration

Dispersants Time (min)	Polyoxyethylene monooleates			Polyoxyethylene oleyethers			Poly(oxypropylene-oxyethylene) glycol block copolymers		
	0.5min	10min	60min	0.5min	10min	60min	0.5min	10min	60min
Bunker B									
A	74.1	27.6	4.5	86.3	56.5	8.1	80.0	26.3	4.9
B	86.4	35.0	5.0	95.1	60.0	10.1	81.8	27.5	5.1
C	85.3	33.7	4.7	93.2	63.9	10.5	87.7	31.7	8.2
D	83.1	30.5	4.3	89.9	57.7	10.2	82.2	27.7	5.2

Table 3. Efficiency of oil dispersants by measuring the oil droplet concentration without filtration

Dispersants Time (min)	Polyoxyethylene monooleates		Polyoxyethylene oleyethers		Poly(oxypropylene-oxyethylene) glycol block copolymers	
	0.5min	10min	0.5min	10min	0.5min	10min
Bunker B						
A	77.3	30.4	89.7	60.2	84.1	28.1
B	89.7	37.3	97.8	62.7	84.8	30.3
C	118.3	68.7	124.9	84.5	121.1	65.4
D	110.7	59.5	121.6	79.8	110.2	56.3

유화, 정치시킨 다음 0.5분, 10분, 60분에서 분액 시험 관 하부로부터 시료 25mL를 채취하여 분산효율을 GC chromatograph로 측정하였으며 PA계에 대한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 볼 때 B중유의 시료 A와 D는 방향족계와 파라핀계가 균일하게 분포되어 있고, 시료 B는 파라핀계가 비교적 많으며 시료 C는 방향족계가 비교적 많은 중유로 사료된다. Fig. 1에서 보면 유분산제로 분산된 B중유의 유적들은 미세화되어 그 피크들이 현저히 감소하였으며 정치 후의 시간이 길어짐에 따라 수중의 유분농도들도 감소하였다. B중유의 종류에 따라서 피크의 형태들이 조금씩 다른데 이는 중유의 물성값에 기인된 분산효율의 차이 때문인 것으로 보인다. 그러나 분산된 유적들의 전체 피크 형태는 거의 비슷하며 이는 chromatogram 측정시 capillary column에 영향을 줄 수 있는 아스팔텐이나 불순물 입자들을 모두 제거하여 분산된 형태를 일정하게 측정할 수 있었기 때문으로 사료된다. 이러한 아스팔텐이나 불순물 입자들을 제거하지 않을 때는 피크의 형태가 일정

해지지 않으며 또한 column이 금방 손상하게 된다.

PA계 유분산제로 B중유의 시료를 유화시킨 뒤 시간대별로 UN스펙트럼을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 스펙트럼 측정시 빛의 산란 입자들을 모두 제거하여 일정한 형태의 스펙트럼들을 얻을 수 있었다. B중유의 흡광도 곡선은 270nm 부근에서 강하게 나타나는데<sup>2)</sup> 유분산제로 처리시는 현저하게 곡선이 줄어들고 있음을 보여주고 있다.

### 2. 에밀전의 안정도

유분산제로 미세화된 유적들은 시간이 지남에 따라 다시 표층으로 떠오르는데 분산효율이 낮은 유분산제를 사용한 경우는 다시 기름층을 형성하여 2차 오염을 유발하며 이는 기름과 물간의 계면장력이 다시 커지기 때문이다.<sup>13)</sup> 따라서 제조한 유분산제들의 유화 안정도를 알아보기 위해 분산 후 60분간 정치시키고 시료를 균일하게 혼합하여 GC 및 UV 분석을 하였다. Fig. 3은 B중유의 시료 A, B, C, D에 대하여 제조한 PG, PA, PC계 유분산제의 분산 효율을 나타낸 것인데 60

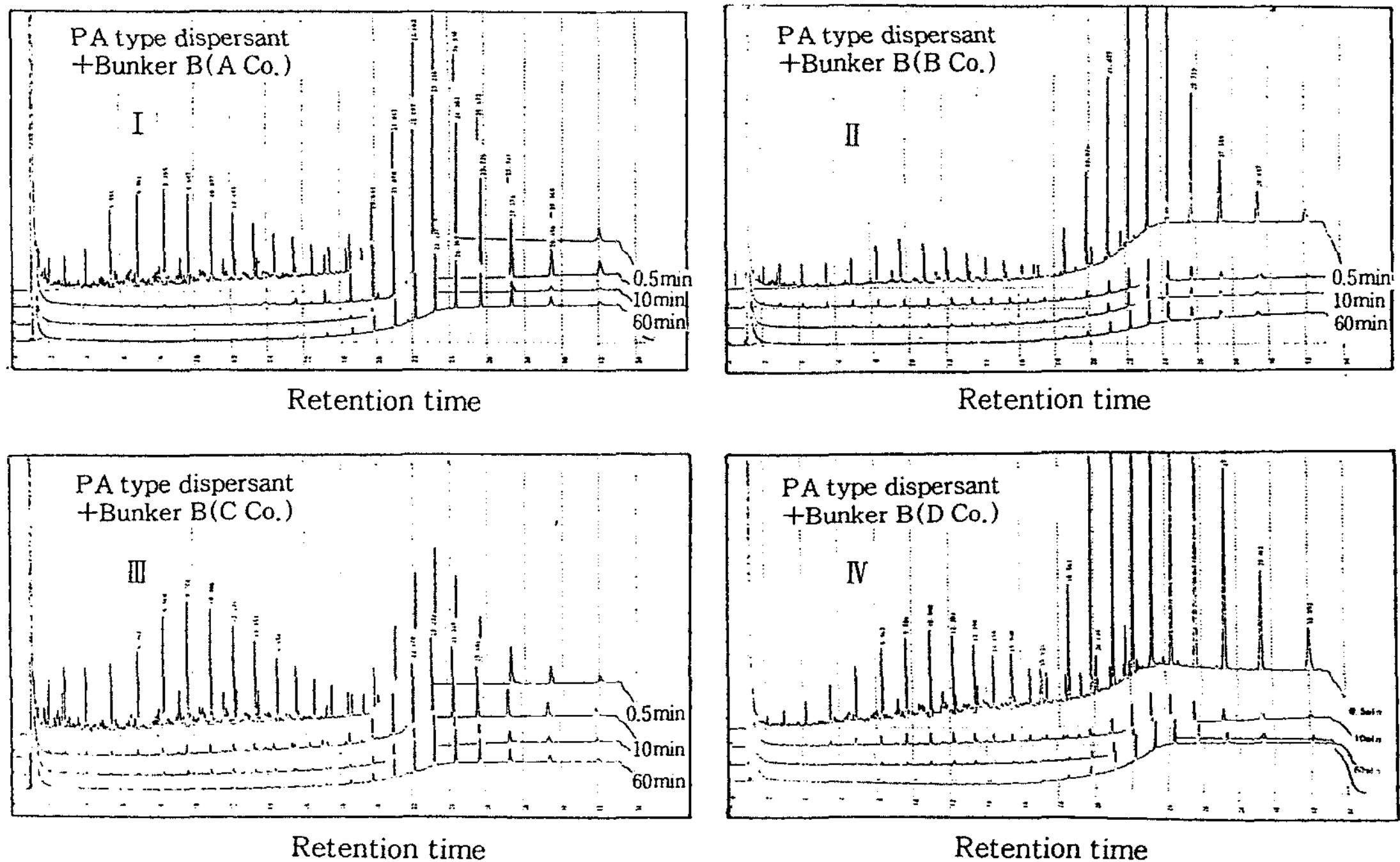


Fig. 1 Chromatograms of Bunker B dispersed with PA type oil dispersant.  
I : Sample A, II : Sample B, III : Sample C, IV : Sample D

분이 지난 뒤에도 본래 B중유 피크들보다 현저하게 작은 피크들이 나타나고 있어 분산효율이 우수한 것으로 보인다. Fig. 3의 PA계 유분산제로 처리한 B중유의 피크는 PG계나 PC계로 처리한 B중유의 피크들보다도 파라핀계 피크들이 현저히 적고 방향족계 피크들이 크게 나타나는 것으로 보아 분산효율이 우수하여 긴 사슬의 카본주쇄들을 끊어 유적을 보다 미세화시킨

것으로 보인다. 따라서 분산효율은 PA계 유분산제가 가장 우수했으며 이는 Table 2에 나타난 결과와 일치한다.

Fig. 4는 B중유 시료 A, B, C, D에 대하여 제조한 3종의 유분산제로 분산시킨 뒤 정치 후 60분에 있어서 균일하게 혼합 후 채취한 시료를 UV스펙트럼으로 나타낸 결과이다. PA계 유분산제로 처리한 B중유의 흡

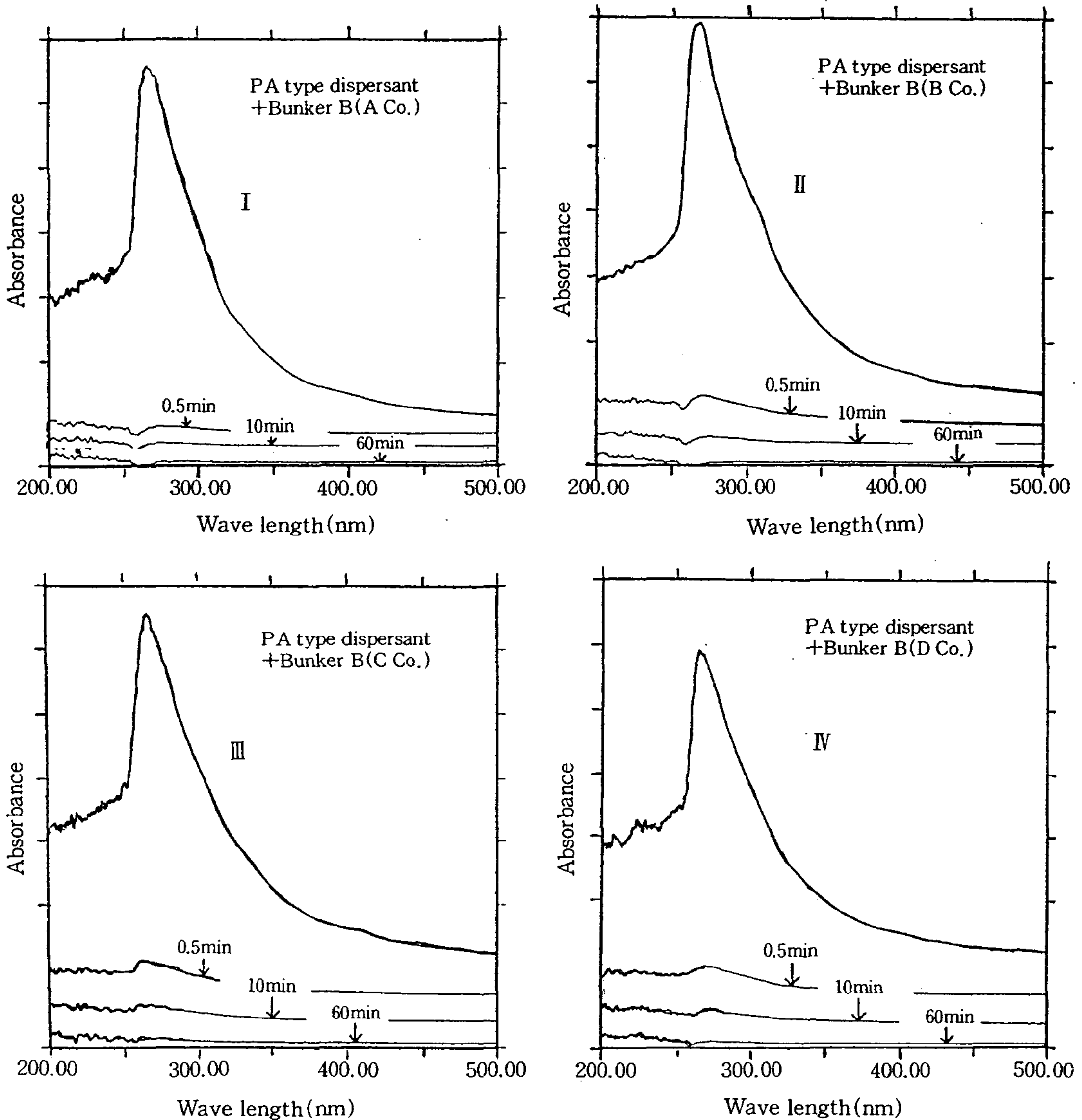
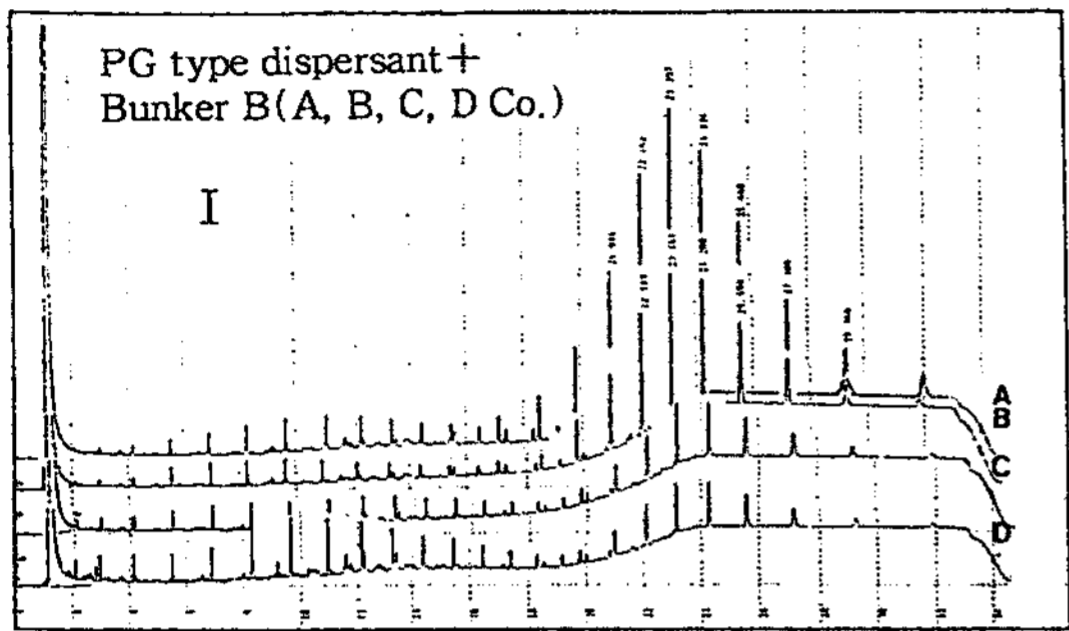


Fig. 2. UV spectra of Bunker B dispersed with PA type oil dispersant.

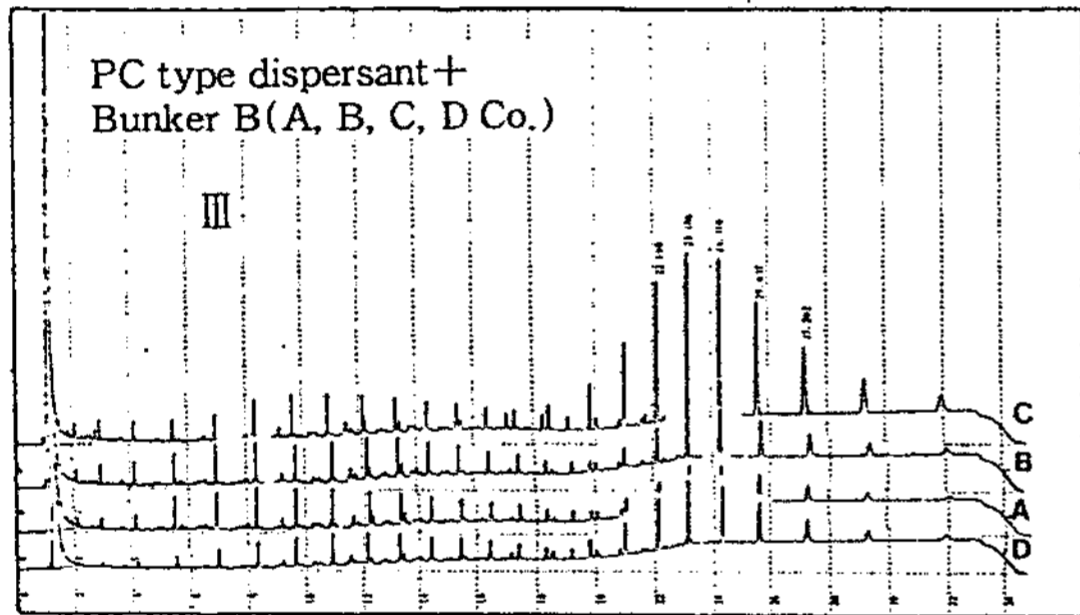
I : Sample A, II : Sample B, III : Sample C, IV : Sample D

광도 곡선은 PG계나 PC계로 처리한 B중유의 흡광도 곡선보다 크게 나타나고 있어 이는 미세화된 유적들이 보다 많이 내재되어 있음을 뜻한다. 따라서 PA계 유

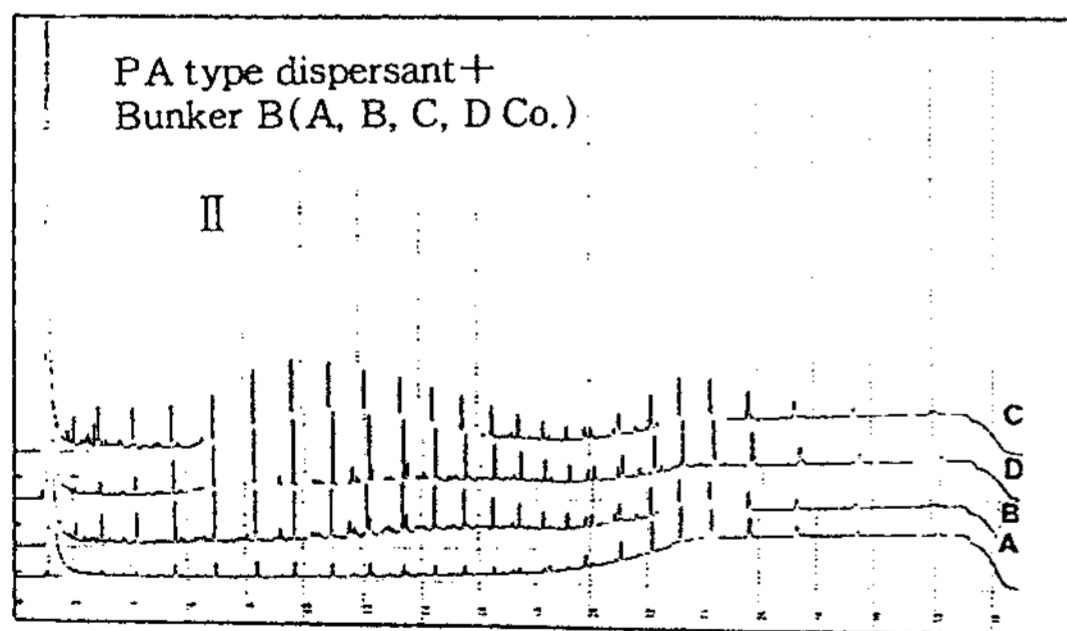
분산제가 제조한 다른 유분산제들보다 분산효율이 우수함을 알 수 있었다.



Retention time



Retention time



Retention time

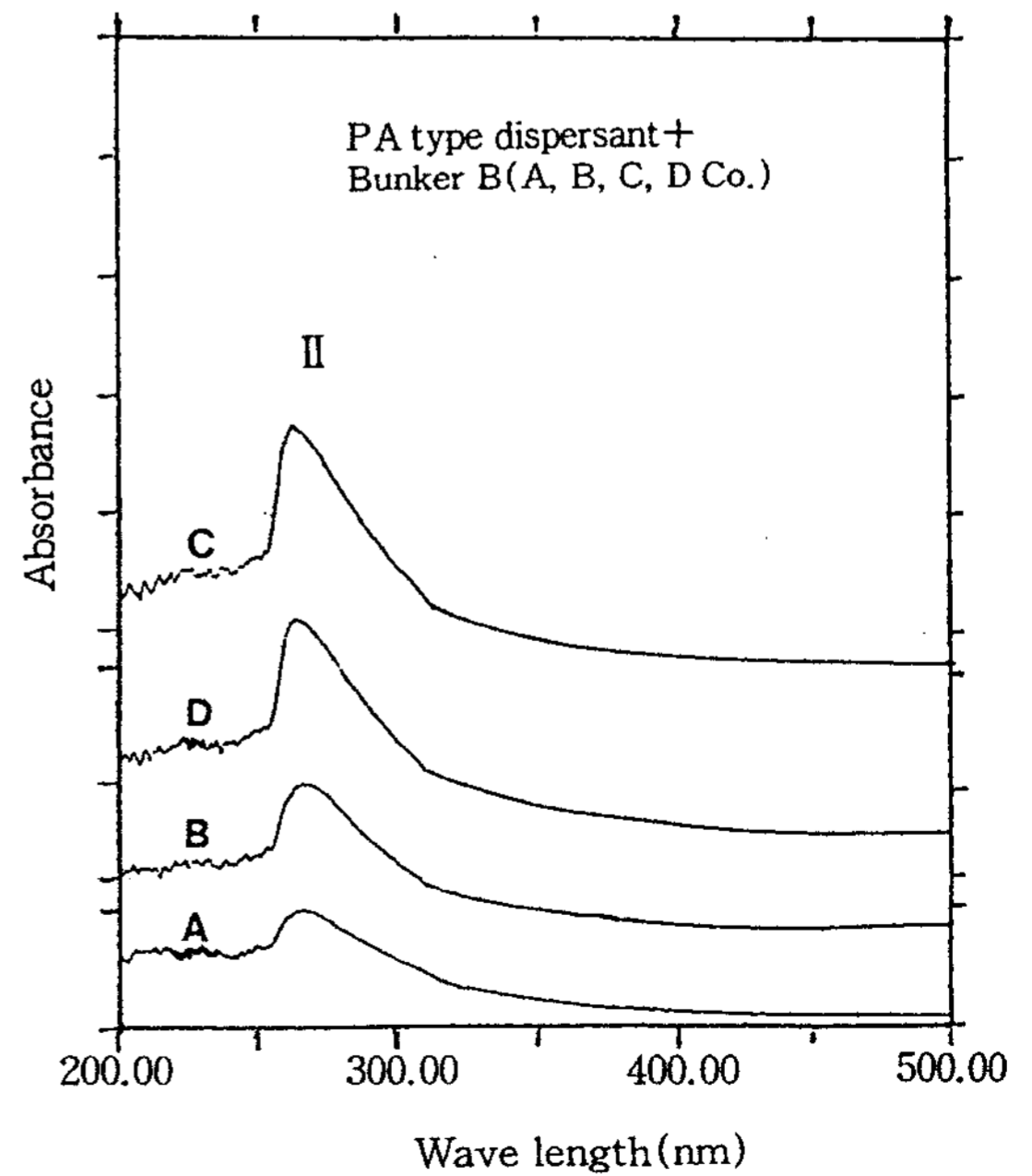
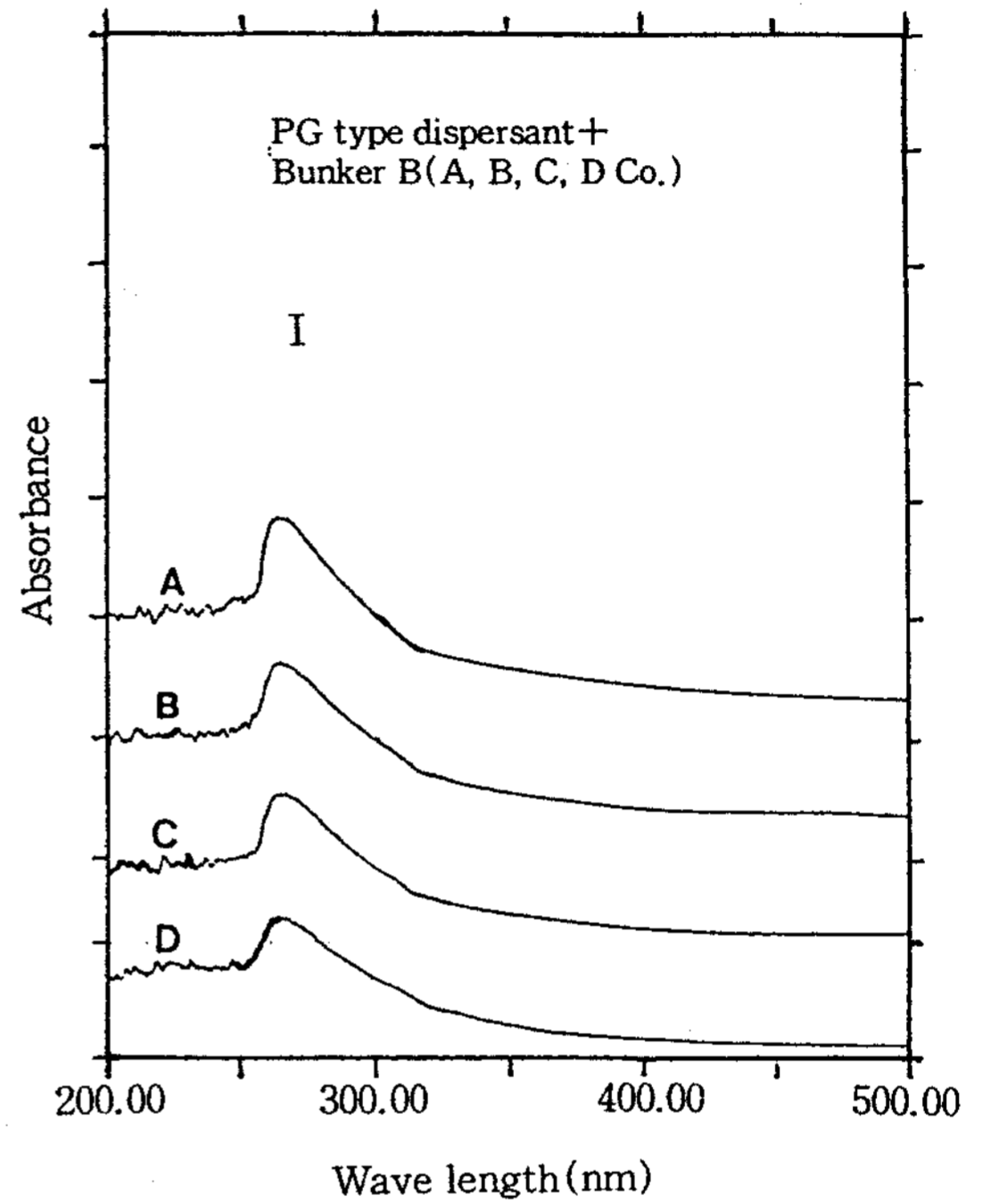


Fig. 3 Comparison of chromatograms emulsion after 60min.

- I : Bunker B treated with PG type oil dispersant
- II : Bunker B treated with PA type oil dispersant
- III : Bunker B treated with PC type oil dispersant

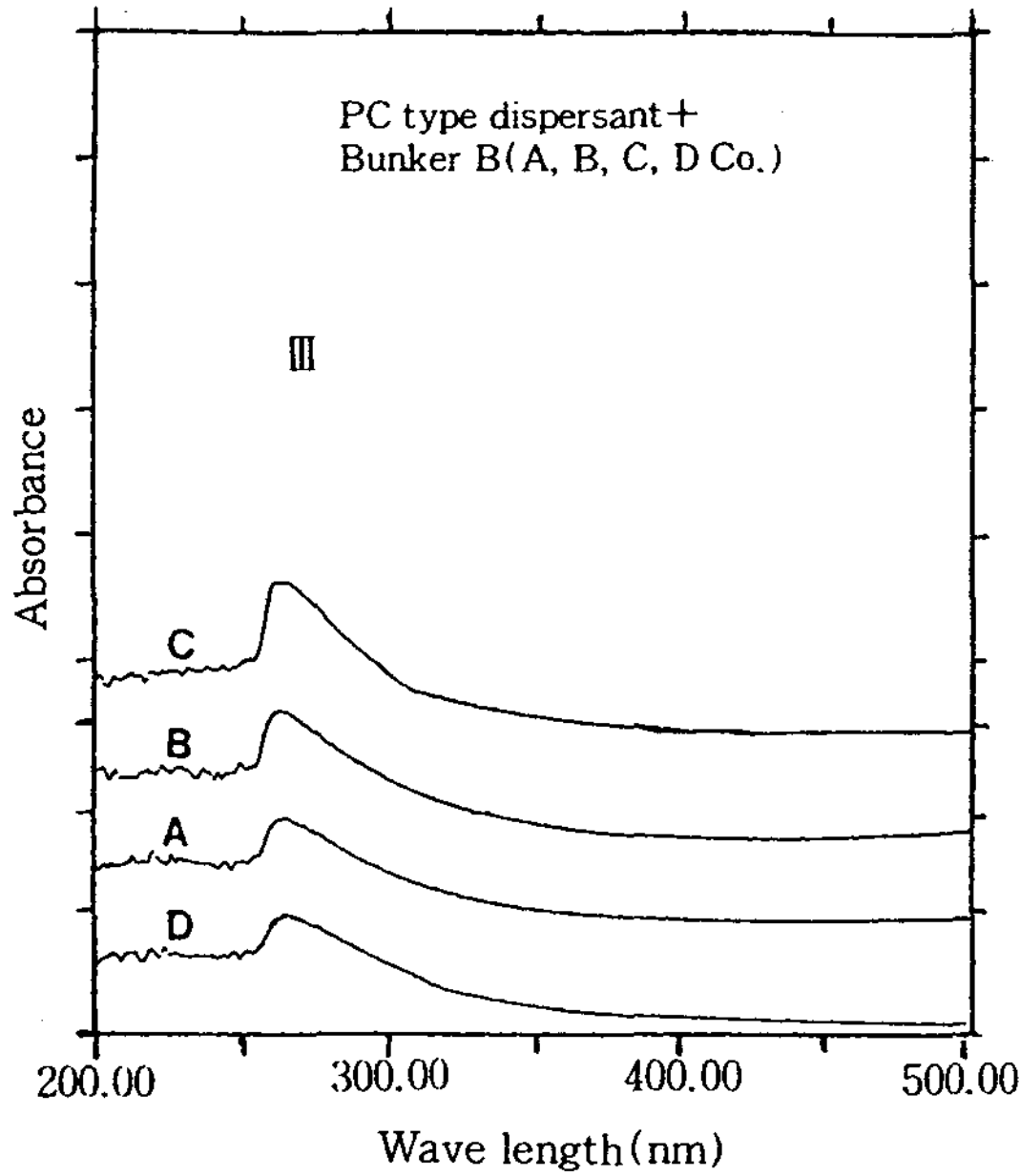


Fig. 4 Comparison of UV spectra emulsion after 60 min.

- I : Bunker B treated with PG type oil dispersant
- II : Bunker B treated with PA type oil dispersant
- III : Bunker B treated with PC type oil dispersant

#### IV. 결 론

PG계, PA계 및 PC계 유분산제를 제조하고 B중유 4종의 시료에 대하여 분산효율을 측정 한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 제조한 PG, PA, PC계 유분산제들의 분산효율은 PA계 유분산제가 가장 우수했으며 정치 후 60분 뒤에도 다시 기름층으로 환원되지 않고 미세한 유적으로 남아 있어 분산효율이 매우 우수함을 알 수 있었다.
2. B중유는 각 시료에 있어서 비중, 동점도, 황분 등의 불성값이 현저히 차이가 났으며 유분산제와 혼합하였을 때 상이한 에멀전을 형성시켰다. 이들을 이용해 그대로 유분산 효율을 측정 한 결과 그 값들이 크게 차이가 났으며 이러한 차이점들은 B중유 내에 분산되어 있는 불순물 등에 의한 것으로 사료된다.
3. 유분산 효율 측정시 불순물에 의하 오차를 줄이고 사 용매 추출과정 후에 여과를 하였으며 이 여과된

용액을 가지고 유분의 농도를 자외선 분광 분석기로 측정 한 결과 일정한 값을 얻을 수 있었다.

#### 문 헌

1. Clayton, J. R. and Farmer, G. H.,: Effects of Chemical Dispersant Agents on The Behavior and Retention of Spilled Crude Oil in a Simulated Streambed Channel, ASTM STP 1018, pp. 4~24(1989).
2. Ganevari, G. P.,: Some Observations on The Mechanism and Chemistry Aspects of Chemical Dispersion, ASTM STP 659, pp.5~17 (1978).
3. Poliakoff, M. Z.,: Oil Dispersing Chemicals, Water Pollution Control Research Series ORD-3(1969).
4. Lasday, A. H.,: Economic Evaluation of Dispersants to Combat Oil Spills, ASTM STP 1018, pp. 41~48(1989).
5. Hellmann, H. and Marcinowski, H.,: Experiments on Combatting Accidental Release of Oil(1970).
6. Clearance of Oil Polution, News Letter No. 5, Warren Spring Laboratory(1974).
7. Davis, J. T. and Rideal, R. K.,: Interfacial Phenomenon(1961).
8. Brown, H. M. and Good Man, R. H.,: Dispersants in The Freshwater Environment, ASTM STP 1018, pp. 31~40(1989).
9. Rossemyr, L. I.,: Laborator Method to Test Dispersnat Efficiency, In Oil Dispersants, H. Klaeboe(ed.), IKU Report P-269/1, 128 (1980).
10. Sung-Hyun Kahng. Jae-Ryoung Oh,: Effectiveness and Toxicity of Oil Spill Dsipersnats, J. KSWPRC, pp. 67~75(1992).
11. Delft Hydraulics Laboriory : Effectiveness of Natural and Chemical Dispersion of Oil Slicks : Review and Evaluation of Measuring Methods, Delft Report R1786-1, 65(1982).



12. Brown, C. W.,: Chemical Analysis of Dispersed Oil in the Water Column, ASTM STP 659, pp. 182~202(1978).

13. Jasper, W. L.,: Drop Size Distributions in a Treated Oil-Water System, ASTM STP 659, pp. 203~216(1978).