

# Poly(oxypropylene-oxyethylene glycol) Block Copolymer계 유분산제의 제조와 Weathering Crude Oil에 대한 W/O 에멀전 특성

강 두 환

고차구조형 유기산업재료 연구센터 · 단국대학교 고분자공학과  
(2003년 3월 13일 접수 ; 2003년 6월 12일 채택)

## Preparation of Poly(oxypropylene-oxyethylene glycol) Block Copolymers Oil Dispersant and Characteristics of W/O Emulsion to Weathering Crude Oils

Doo-Whan Kang

*Hyperstructured Organic Materials Research Center ·*

*Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea  
e-mail : kdoowh@dankook.ac.kr*

*(Received March 13, 2003 ; Accepted June 12, 2003)*

**Abstract** : Poly(oxypropylene-oxyethylene glycol) block copolymer(PBC) oil dispersant, which has low toxicity, high biodegradability, and an excellent dispersion efficiency to crude oils and weathered W/O emulsion was prepared by blending PBC, poly(oxyethylene) oleate, and sorbitan monooleate. The dispersing efficiency was measured by swirling flask method. The PBC oil dispersant had an excellent dispersing efficiency to weathered oil products formed as stable W/O emulsion, and the low toxicity, such as 4000 ppm to *Oryzias Latipes*(24 hr, TLM), *Brine Shrimp Artemia*(24 hr, TLM).

**Keywords** : *Poly(oxypropylene-oxyethylene glycol) block copolymer, oil dispersant, W/O emulsion, dispersing efficiency.*

### 1. 서 론

유조선이나 수송선박들의 사고로 인하여 해양에 유출된 기름은 청정해역을 심각하게 오염시킬 뿐만 아니라 해양생물의 서식 생태계를 파괴시키는 원인이 되고 있다. 이들 기름은 다양한 해상 조건하에서 물리적 및 화학적 특성이 변해가는 풍화 라는 과정을 겪게 되는데 이는 시간

이 경과됨에 따라 증발, 광산화, 분해 water-in-oil(W/O) 에멀전화 및 tar ball이 생성되며 이렇게 풍화된 기름은 자연적 및 화학적 분산제에 의한 분산에 큰 문제점으로 되고 있다[1]. W/O 에멀전은 일반적으로 80%이상의 물을 함유하는 고점성의 기름 풍화산물로서 물방울이 수  $\mu\text{m}$ 의 크기로 기름의 균일상에 밀착되어있어 보통의 원유보다 훨씬 큰 점성을 갖는다. 이들은 짙은

갈색을 띄며 일반적으로 초코렛 무스라고 불리는데 이에 대한 조성 성분이나 형성과정에 대한 많은 연구 결과가 발표되고 있는데 특히 Mackay는 다양한 해양조건 하에서 기름의 W/O 에멀전 형성과 안정도, 발생비율, 그리고 에멀전을 일으키는 기름의 구성요소에 대하여 연구결과를 밝힌 바 있다[2,3]. 이들 풍화된 기름(weathered crude oil)의 특성에 대해서 Ross와 Bridie들에 의해 많은 연구가 이루어져 그 결과가 발표되고 있으며[4,5], 본 저자도 농축형 유분산제의 제조와 광유에 대한 분산효율[6], 그리고 풍화된 기름에 대한 분산효율을 측정하고 그 결과를 보고한 바 있다[7]. 이밖에도 Eicke[8]는 물 입자가 기름내에서 자연적으로 10-100 nm의 콜로이드 입자를 형성한다고 하는 W/O micro emulsion 및 수용성 W/O nanophase의 형성에 관한 연구결과를 발표하였고 Friberg[9]는 기름에 비이온 계면활성제를 첨가하여 안정화된 에멀전을 형성시키고 이 안정화된 에멀전, 즉 액상 크리스탈을 형성하는 메카니즘과 그 특성을 밝혔다. 일반적인 유분산제는 유출된 기름을 에멀전화된 작은 유적으로 분산시키고 이들 분산된 유적들이 자연적으로 생분해 되도록 해주는 역할이 대부분이다. 이는 유분산제의 친수기나 소수기의 작용에 의한 것으로 유분산제가 해수면에 유출된 기름위에 분산되면 기름과 물 사이의 계면 장력을 감소시켜 수층으로 분산시키므로서 유적들이 합체가 되는 것을 억제하게 되는 역할을 하게된다. 해상에 유출된 기름을 처리하는 수단으로서 유분산제를 이용하는 방법에 대해서는 지금까지 많은 진전이 있어 왔으나 바다의 기름 유출상황에 따라 유분산제의 분산효율이 높고 생분해성이며 또한 독성이 낮고 적용하기가 쉬운 분산제를 개발하는 것은 아직도 문제점으로 남아있다. 따라서 본 연구에서는 풍화된 기름에 대하여 분산효율이 높고 생분해성이며 독성이 낮은 poly(oxypropylene-oxyethylene glycol) block copolymer계 유분산제를 제조하고 이들 유분산제를 원유 및 풍화된 기름에 대하여 처리한 결과 그 분산효율 및 W/O 에멀전 특성을 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

Poly(oxypropylene-oxyethylene glycol) block copolymer는 한국 폴리올사의 PE-62를 poly(oxyethylene) oleate와 sorbitan monooleate는 동남합성공업(주)의 제품을, 그리고 이소프로필 알코올과 사염화탄소는 Merck사제 1급 시약을 구입하여 그대로 사용하였다.

### 2.2. Poly(oxypropylene-oxyethylene glycol) block copolymer계(PBC) 유분산제의 제조

교반기, 시료주입구 및 온도계가 부착된 500ml 3구 플라스크에 물 160ml와 poly(oxypropylene-oxyethylene glycol) block copolymer 2ml를 가하고 50℃에서 30 분 동안 교반하였다. 반응물이 균질해진 다음 poly(oxyethylene) oleate 12 ml와 sorbitan monooleate 8ml를 차례로 가하고 이 온도에서 완전 혼합이 되도록 60분간 교반하였다. 이 반응물을 30분 동안 숙성시킨 다음 상온으로 냉각시켜 백색의 액상 반응 생성물을 얻었다.

### 2.3. 기기분석

#### 2.3.1. 자외선 분광분석

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

#### 2.3.2. 입자크기 분포분석

입자크기 및 분포분석은 GMBH 사의 Elzone Particle Size Analyzer를 사용하였으며 분산된 에멀전 시료들을 전해질용액으로 30배 희석시킨 후 orifice tube로 통과하게 하여 입자의 부피에 따른 전기적 저항의 변화로 측정하였다.

#### 2.3.3. 표면장력 측정

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

### 2.4. 원유의 풍화시험

#### 2.4.1. 가열풍화(Topping)

원유를 풍화시키기 위해 ASTM D 972-56의 시험 방법에 따라 시료를 채취하고 150, 200, 250℃에서 증발시켜 풍화된 시료를 제조하였다.

2.4.2. 원유의 광조사

Iran heavy원유를 Woo Chang Scientific 사의 Xenon Weather Meter를 이용하여 광조사시켰다. 이때 온도는 35℃, 상대습도는 60%로 하였으며 Xenon lamp는 2.5 kW였다. 광조사 시간은 12, 24, 36시간 이었으며 유막의 두께는 1cm로 하였다.

2.4.3. W/O 에멀전화된 원유의 광조사

수조에 Iran heavy원유를 넣고 일반 유분산제로 분산시켜 안정한 에멀전을 갖는 유막 두께 2, 5, 8cm시료를 제조하였다. 이들을 각각 24시간 동안 Xenon Weather Meter로 광조사 하였다.

2.5. Fresh 및 풍화된 원유들의 분산효율 측정

분산효율은 Swirling 플라스크 법으로 측정하였다. 이 방법은 캐나다 환경청에서 개발한 방법[10]으로, 본 실험의 분산실험 장치를 Fig. 1에 나타내었으며 플라스크를 수평으로 분당 90회 진탕되도록 제작하였다. 시험온도는 22±2℃, 상대 습도 60±5 %에서 시험하였으며 원유 20ml에 분산유제 4ml를 가한 다음 충분히 교반하여 혼합유를 제조하고 이를 시험에 사용하였다. 본 실험에서는 해수 200ml에 혼합유 8ml를 가하고 수평방향으로 분당 90회 왕복시켰으며 진폭은 40 mm로 하였다. 플라스크 하부에 에멀전화된 기름 약 30ml를 비이커에 취하고 염화칼슘 3g을 가한 다음 사염화탄소 30ml로 유화층내의 유분을 추출하였다. 이 유분을 무수황산나트륨 적정량을 가하여 탈수시키고 이소프로필 알코올 5ml를 가하였다. 여기에 사염화탄소를 가하여 전량이 50ml가 되게하고 UV를 조사하여 650 nm에서 흡광도를 측정하고 KS M 2614 및 KS M 2009에 따라 유분산효율을 구하였다.

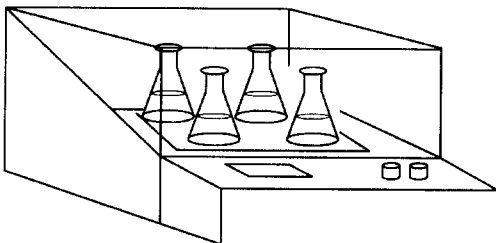


Fig. 1. Oil dispersion apparatus by swirling flask method.

2.6. Fresh 및 풍화된 원유의 에멀전 생성

에멀전의 생성은 회전구동장치를 이용하였다. 해수와 기름의 비율을 9 : 1로 하였으며 각각 30 rpm 및 90 rpm에서 1시간 동안 회전시켜 에멀전을 생성시켰다. 이때 온도는 20℃, 상대습도는 60%로 하였으며 사용한 진탕용 시험관의 형태를 Fig. 2에 나타내었다. 교반 후에 생성된 에멀전 형성경향과 안정도는 다음 식에 의해 측정하였다.

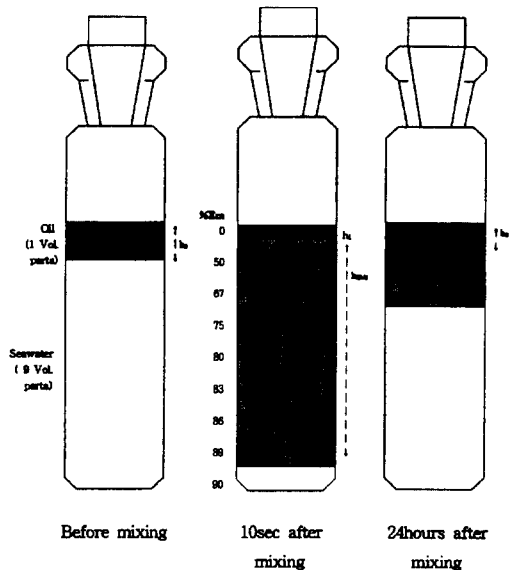


Fig. 2. Test tubes for W/O emulsion preparation.

$$\% EM = \frac{h_{EM} - h_0}{h_{EM}} \times 100$$

$$R = \frac{h_{EM} - h_0}{h_0}$$

여기서,

- % EM : 에멀전에 있어서 물의 Vol. %
- % EM<sub>1</sub> : 교반후 10초간 정치시킨뒤의 에멀전내에 들어 있는 물의 Vol. %
- % EM<sub>2</sub> : 교반후 24시간 정치시킨뒤의 에멀전내에 들어 있는 물의 Vol. %
- % EM<sub>2/1</sub> : 상대적인 몰함량 감소
- R : 에멀전 안정도

2.7. 유분산제의 성능시험

제조한 유분산제의 물리적 특성 및 성능시험

은 해양오염방지 자제·약제의 성능시험 기준(환경부고시 제94-39호)에 따라 측정하였다. 인화점은 KS M 2010의 방법에 따라 클리블랜드 오픈컵 방법으로 측정하였으며 동점도는 KS M 2014의 방법에 따라 30°C에서 측정하였다. 색상은 KS M 2016의 방법에 따라 ASTM 색도법에 의거하여 측정하였으며 생분해도는 KS M 2714의 방법에 따라 비이온계면활성제를 정량하고 활성오닐 분해 생물원으로 하여 측정하였다. 또한 독성시험은 KS M 0111의 방법에 따라 *Skeletonema Costatum*, *Oryzias Latipes*, *Brine Shrimp Artemia*를 공시 생물로 하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. PBC계 유분산제 제조

PBC에 지방산 계통의 비이온성 계면활성제와 점도조절제를 혼합하여 water base형 유분산제를 제조하였으며 제조한 유분산제의 물성을 측정하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. PBC계 유분산제는 소수성인 propylene oxide와 친수성인 ethylene oxide가 도입된 block copolymer의 특성으로 인하여 저기포성이면서도 세정력이 우수하고 유화·분산성은 뛰어나나 생분해도는 직쇄 알코올계에 비해 비교적 낮은

Table 1. Physical Properties and Toxicity of PBC Oil Dispersant

Oil dispersant		PBC
Items		
Flash point (°C, C.O.C)		None
Kinematic Viscosity (40°C, cst)		4.97
Pour Point (°C)		-0.5
Color		L 1.0
Density (15°C, g/cm <sup>3</sup> )		1.021
Biodegradability (%)		94
Toxicity	<i>Skeletonema Costatum</i> (100 ppm)	Pass
	<i>Oryzias Latipes</i> (ppm, 24 h, TLM)	4,000
	<i>Brine Shrimp Artemia</i> (ppm, 24 h, TLM)	3,000

편이다. 또한 Table에서보면 PBC계 유분산제는 water base형이므로 인화점은 없으나 유동점이 -0.5°C로서 동절기에 사용하기에는 어려움이 있다. 특히 식물성 프랑크톤인 *Skeletonema Costatum*에 대한 독성이 적고 담수 생물인 *Oryzias Latipes*와 해수 생물인 *Brine Shrimp Artemia*에 대해서도 반수치사농도(median tolerance limit; TLM)가 3,000 ppm이상이 되므로 이는 일반적인 주방용 세제의 TLM(100 ppm이하)과 비교하여 볼 때 매우 낮은 저독성을 알 수 있었다.

#### 3.2. 원유의 풍화특성

원유들의 물리적 특성은 크게 경질류, 중질유, 고점도유로 나뉘며 이들 물성에 따라 해상에 유출되었을 때의 경시성이 매우 변화되므로 유출된 원유의 거동을 예측하기 위해서는 물리적 특성을 분석하는 것이 필요하다. 이들의 특성을 분석하여 얻은 결과는 전보[7]에서 밝힌 바 있다. 본 연구에서는 경질유인 Arabia light, Arabia medium, Iran heavy유를 시료로 선택하여 측정하였다. Arabia light, Arabia medium 및 Iran heavy유의 표면장력은 각각 34.0, 33.5, 33.0 dyne/cm였으며 flash point는 25, 26, 28 °C였다. 해수표면에 유출된 원유들의 물리·화학적 조성은 W/O 에멀전의 안정도와 형성경향에 밀접한 관련이 있으며 이는 물방울 주위에 상당히 역화적이고 탄성력을 갖는 안정한 필름을 형성하는데 영향을 미친다. 즉 기름과 물의 경계에 응집된 콜로이드 입자들인 아스팔텐이나 왁스등이 에멀전을 안정화 시키므로서 기름의 성질을 변화시킨다. 그러므로 주어진 환경 조건 하에서 기름이 풍화되는 조건들을 이해하기 위해 해상에서의 풍화에 상응하는 실험실적 시험 방법으로 기름을 풍화시키고 그 특성을 측정하였다.

#### 3.3. 원유의 분산효율

제조한 유분산제들의 성능을 평가하기 위하여 분산효율을 측정하였다. 시험방법은 낮은 에너지로 분산시키는 Swirling flask법을 이용하여 분산효율을 측정하였다. 이는 인공해수 200ml에 혼합유(PBC계 유분산제와 원유를 1 : 5로 혼합한 기름) 8ml 를 가하고 진탕기로 혼합유를 분산시킨 다음 일정시간 정치하고 하부에서 시료를 채취하여 사염화탄소로 용출시켰으며 650

nm에서 UV 흡광도를 측정해 미리 작성한 검량선에 의해 분산효율을 측정하고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 또한 Iran heavy 원유에 혼합유를 가하고 분산시키고 이를 120분 정치시켜 포함시킨 다음 하부에서 채취한 시료의 유적분포 및 개수를 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Table에서보면 Arabia light유의 경우 포화된 상태에서 1.2%, Arabia medium유 23.1%, Iran heavy유 25.7%의 분산효율을 나타내는 것으로 보아 Arabia light유에 대해서는 분산효율이 좋지 못하였으나 Iran heavy유에 대해서는 우수한 것으로 나타났다. 또한 원유의

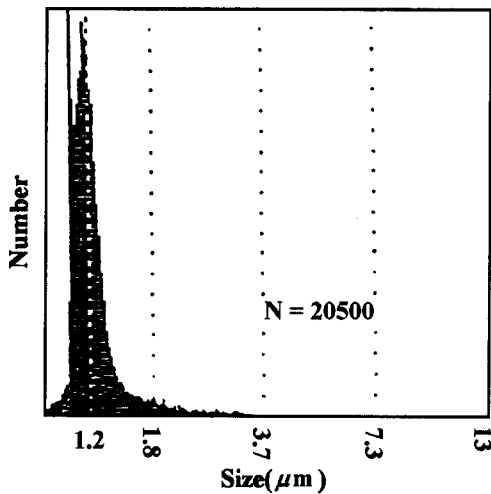


Fig. 3. Iran heavy crude oil drop distribution after treating with PBC oil dispersant (N : Number of oil drop particle).

Table 2. Dispersion Effectiveness for Fresh Crude Oil by Treating PBC Oil Dispersant

Method	Settling time (min)	Fresh crude oil (%)		
		L	M	H
Swirling flask	0.5	10.8	81.5	82.4
	10	0.1	18.4	20.1
	120 <sup>a</sup>	1.2	23.1	25.7

L : Arabia light, M : Arabia medium,

H : Iran heavy

a : Saturated dispersion effectiveness

평균 유적분포가 1.2  $\mu\text{m}$ , 유적수는 20500이었다. 유분산제의 성능은 분산된 유적의 크기와 밀접하게 관련이 있으며 일반적으로 평균 크기가 0.1 mm이하이면 수중에서 표층으로 다시 떠오르지 못하는 것으로 알려져 있다. 따라서 진탕 에너지가 낮은 Swirling flask법으로 분산시킨 경우인데도 분산된 유적의 크기가 이보다 훨씬 작아 PBC계 유분산제가 매우 우수한 유분산제임을 알 수 있었다.

### 3.4. Fresh 및 Weathering된 원유의 W/O 에멀전 특성

해양에 유출된 원유들은 물리·화학적인 특성 및 기상조건에 따라 다양한 W/O 에멀전들을 형성하며 이들의 특성을 충분히 이해함으로써 효과적인 방제대책을 세울 수 있다. 이러한 W/O 에멀전의 생성경향과 안정도를 연구하기 위한 실험적인 자료를 Table 3에 나타내었다. Table 3에 나타낸 결과는 비교적 높은 교반 에너지, 90 rpm으로 1 시간 동안 교반한 것이다. 초기 에멀전이 89%를 넘고 있으나 너무 빠른 회전으로 시험용 튜브에 원심력이 작용하여 점성이 증가한 뒤에는 교반이 잘 되지 않았다. 또한 경질유인 Arabia light 원유는 초기 에멀전률(EM<sub>1</sub>)이 89.7%이었으나 부력이 강하여 24시간 후의 에멀전률(EM<sub>2</sub>)이 0.0으로 에멀전을 형성하지 않으며 고점질유인 Arabia medium 또는 Iran heavy유로 갈수록 함유비(R<sub>2/1</sub>)가 증가하여 안정한 에멀전을 형성하였다. Topping한 시료들은 풍화의 정도가 심하여 1시간의 교반으로 안정한 에멀전이 형성되지 않고 광조사한 시료들은 광조사 시간이 길어짐에 따라 함유비가 증가하였다. 화학적으로 형성된 mousse의 에멀전은 안정하며 광으로 풍화시킴에 따라 그 안정도가 더 증가하였다. 즉 화학적으로 형성된 에멀전은 풍화됨에 따라 보다 유적들이 미세화 되어 안정한 구조의 에멀전을 형성 하므로서 유적내의 독성물질에 의해 지속적인 독성을 수중에 퍼뜨리게 될 것으로 사료된다. 에멀전의 생성 경향과 안정화의 특성을 밝히기 위하여 각 원유의 시간에 따른 에멀전 생성을 측정하였으며 Fig. 4, 5에 각각 나타내었다. 에멀전을 생성시키기 위한 시료의 교반은 55 rpm으로 하였는데 이는 90 rpm으로 시료를 교반한 것보다 에멀전 생성에 있어서 보다 재현성있는 결과를 가져왔기 때문이다. 즉 55 rpm으로 시료를 교반한 경우에는

Table 3. W/O Emulsion Formation Tendency and Stability of Crude Oils at 20°C (90rpm, 1hr)

Items		%EM <sub>1</sub>	%EM <sub>2</sub>	%EM <sub>2/1</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>2/1</sub>	Emulsion
Fresh	L	89.7	0.0	0.0	8.8	0.0	0.0	No
	M	89.9	84.4	0.93	8.9	5.4	0.60	emulsion
	H	89.9	86.8	0.96	8.9	6.6	0.74	O
Topping	L 150	89.8	54.5	0.60	8.8	1.2	0.13	X
	M 150	89.8	50.0	0.55	8.8	1.0	0.11	X
	M 200	89.8	50.0	0.55	8.8	1.0	0.11	X
	M 250	89.5	50.0	0.55	8.5	1.0	0.11	X
	H 150	89.9	50.0	0.55	8.9	1.0	0.11	X
	H 200	89.9	50.0	0.55	8.9	1.0	0.11	X
	H 250	89.4	50.0	0.55	8.4	1.0	0.11	X
Photolysis	H.ph.12	88.9	75.0	0.84	8.0	3.0	0.37	X
	H.ph.24 <sup>a</sup>	89.2	77.8	0.87	8.3	3.5	0.42	X
	H.ph.36	89.4	80.0	0.89	8.9	4.0	0.44	X
	Mu.ph.24	90.0	90.0	1.00	9.0	9.0	1.00	O
	Mu	90.0	87.5	0.97	9.0	7.0	0.77	O

L = Arabia light oil, M = Arabia medium oil, H = Iran heavy oil, Mu = Mousse  
 a : Photolyzed Iran heavy oil for 24 hr, O : Stable, X : Unstable

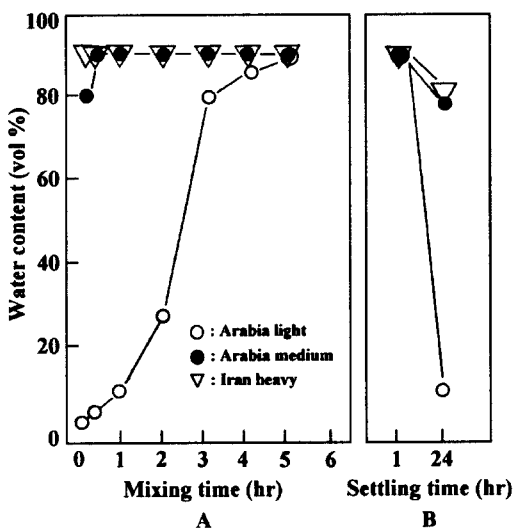


Fig. 4. Formation of W/O emulsion according to fresh crude oils (55 rpm).

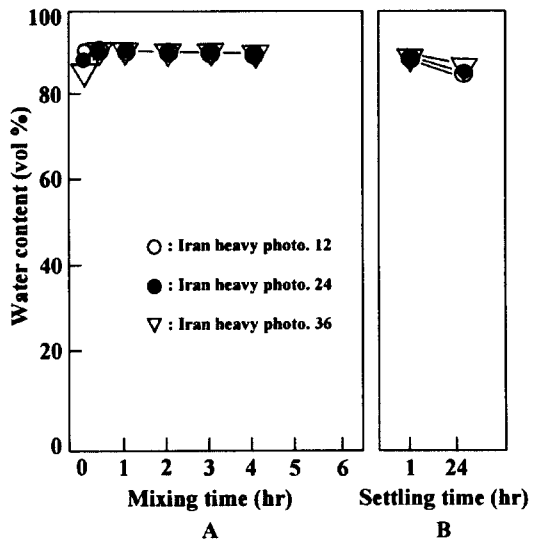


Fig. 5. Formation of W/O emulsion according to weathering crude oils (55 rpm).

적절한 원심력의 작용으로 해상에서 이루어지는 에너지에서 오는 결과와 유사한 값을 나타내었다. Fig. 4에서 보면 Arabia light 원유는 교반시간 10분에서 4%의 함수율을 가지며 5시간을 교반한 후에야 함수율이 90%에 도달되었다. 100%의 에멀전이 형성된 후 안정성을 평가하기 위하여 24시간 정지시킨 결과 함수율이 10%로 감소하였다. 따라서 Arabia light 원유는 에멀전의 형성이 매우 불안정한 경질유임을 알 수 있었다. Arabia medium 원유는 10분 이내의 함수율이 80%이며 15분에 90%에 이르러 100%에멀전이 형성되었고 24시간 정지 후에도 78%의 함수율을 나타내 매우 안정한 구조의 에멀전이 형성되었음을 알 수 있었다. Iran heavy 원유는 교반시간 10분 이내에 100%에멀전이 형성되며 24시간 정지 후에도 80%의 함수율을 나타내 안정도가 높음을 알 수 있었다. Fig. 5는 광으로 풍화시킨 Iran heavy 원유의 에멀전형성 결과를 보여주는 물의 함량을 나타낸 그림이다. 12시간 광조사한 시료는 10분에 90%의 수분을 함유하여 100%에멀전이 형성되었음을 알 수 있으며 24시간 정지한 뒤에도 86%의 높은 함수율을 나타내었다. 24시간 광조사한 시료는 10분에 88%의 수분을 함유하였으며 15분에 90%의 수분을 함유하였고 24시간 정지한 뒤에는 88%의 함수율을 나타내었다. 36시간 광조사한 시료도 이와 유사한데 10분에 84%, 15분에 90%, 24시간 정지한 뒤 88%의 함수율을 나타내어 에멀전의 형성 경향과 안정도가 매우 높음을 나타내었다. 해상에서의 방제 작업시 문제가 되고 있는 안정화된 W/O 에멀전들에 대한 에멀전 억제 및 파괴제로서의 성능을 평가하고자 제조한 유분산제들로 에멀전 억제 및 파괴실험을 하고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. W/O 에멀전 억제실험은 원유에 유분산제를 각각 부피비 5 : 1로 미리 투여하고 에멀전 생성 실험과 동일하게 실험하여 측정하였다. 그림에서 보면 광조사에 의하여 풍화시킨 Iran heavy 원유에 대한 PBC계 유분산제의 에멀전 억제력을 시험한 결과 5시간 교반 후 24시간 정지시켰을 때 12, 24, 36시간 동안 광조사 시킨 Iran heavy 원유의 함수량이 각각 38, 40, 45%로 약 35%의 에멀전 억제력이 있었다. W/O 에멀전 파괴실험을 하기 위해 36시간 동안 광조사시킨 Iran heavy 원유를 회전구동장치와 시험관을 이용하여 55 rpm으로 1시간 동안 교반시켜 안정화된 W/O 에멀전 시료를 제

조하였으며 여기에 제조한 유분산제들을 각각 5 ml씩 첨가하고 다시 55 rpm으로 1시간 동안 교반한 다음 10분간 정지시킨 다음 W/O 에멀전의 부피를 측정하여 파괴율을 구하였다. 풍화된 Iran heavy 원유에 대하여 PBC계 유분산제를 처리한 다음 W/O 에멀전의 파괴율을 측정 한 결과 24 및 36시간 조사시켜 풍화된 원유에 대하여 W/O 에멀전의 파괴율이 33, 31, 30% 정도에 이르고 있어 풍화된 유류의 방제 작업시에 큰 효과가 있는 것으로 판단되었다.

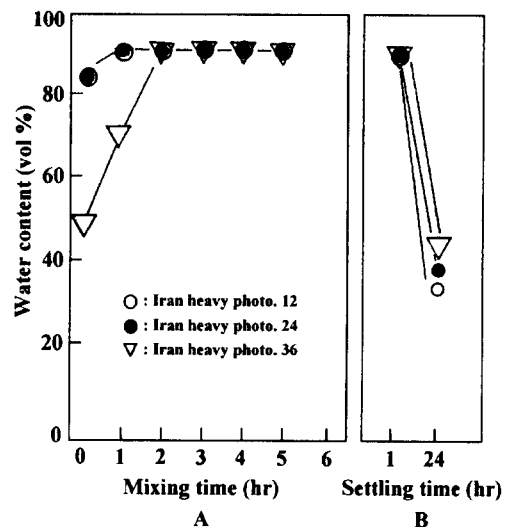


Fig. 6. W/O emulsion inhibition of weathering crude oils treated by PBC type oil dispersant (55 rpm).

#### 4. 결론

저독성인 poly(oxypropylene-oxyethylene glycol)block copolymer계 유분산제를 제조하여 crude oils 및 풍화된 기름에 대하여 적용하여 분산효율을 측정하고 얻은 결론은 다음과 같다.

1. Poly(oxypropylene-oxyethylene glycol)block copolymer를 poly(oxyethylene) oleate 와 sorbitan monooleate를 배합하여 PBC계 유분산제를 제조하였다.
2. 유분산제의 특성 시험을 Skeletonema Costatum(100 ppm)에 대하여 이상이 없었고 Oryzia Latipes(24시간, TLM)에 대하여 4,000 ppm, Brine Shrimp Artemiu(24시간,

TLm)에 대하여 3,000 ppm 으로 매우 낮은 독성을 나타내었다.

3. Swirling 플라스크 법으로 Iran heavy oil 원유에 대하여 분산효율을 측정한 결과 30초 정지후의 값이 82.4%, 10분 후 20.1%였으며 유적 크기는 평균 1.2  $\mu\text{m}$ 였다.
4. W/O 에멀전 파괴 실험 결과 Iran heavy oil 을 36시간 동안 광조사 시켜 풍화된 원유에 대하여 30%정도에 이르고 있어 풍화된 유류의 방제 작업에도 큰 효과가 있었다.

### 감사의 글

이 연구는 2002학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 수행되었음.

### 참고문헌

1. E. C. Birchard, "Oil and Dispersants in Canadian Seas-Research Appraisal and Recommendations", EPS, Ottawa (1982).
2. J. R. Payne and C. R. Phillips, "Petroleum Spills in the Marine Environment : The Chemistry and Formation of Water-in-Oil Emulsions and Tar Balls", Lewis Pub. Inc., Michigan (1985).
3. D. Mackay, "Formation and Stability of Water-in Oil Emulsion", IKU, Trondheim, Norway (1987).
4. S. L. Ross, "An Experimental Study of the Oil Spill Treating Agents that Inhibit Emulsification and Promote Dispersion", Report EE-87, Environment Canada, Ottawa (1986).
5. A. L. Bridie, *Matine Poll. Bull.*, **11**, 343 (1980).
6. K. S. Yeom, D. W. Kang, and W. K. Kim, *J. Kore. Oil Chem. Soc.*, **14**, 29 (1997).
7. K. S. Yeom, D. W. Kang, W. K. Kim, N. J. Jhung, and J. W. Whang, *J. Kore. Oil Chem. Soc.*, **15**, 59 (1998).
8. H. F. Eicke, "Aqueous Nanophase in Liquid Hydrocarbons Stabilized by Ionic Surfactants", Chapter 2, p. 41, Eicke and Parfitt, Marcel Dekker, New York (1987).
9. S. E. Friberg, "Stabilization of Inverse Micelles by Nonionic Surfactants", Chapter 3, p. 93, Friberg and Pierre Bothorel, CRC Press, Florida (1987).
10. C. D. Getter and B. J. Baca, "A Lab. Approach for Determining the Effect of Oils and Dispersants on Mangroves", p. 5, ASTM, Philadelphia (1984).
11. P. S. Daling, Description of Lab. Methods in PART 1 of the DIWO-Project a Technical Report, IKU, Trondheim, Norway (1988).