

## 수분함유 기름 에멀전의 형성경향, 생성방해 및 파괴에 관한 실험적 예측

강성현 · 오재룡 · 양동범  
한국해양연구소

### Laboratory Simulation of Formation, Prevention and Breaking of Water-in-oil Emulsion

SUNG-HYUN KAHNG, JAE RYOUNG OH AND DONG-BEOM YANG  
Korea Ocean Research and Development Institute, Ansan P.O. Box 29, 425-600, Korea

해상유출유의 풍화산물인 수분함유 기름 에멀전(water-in-oil emulsion)의 생성경향과 안정도, 그리고 생성속도를 16개 원유에 대하여 측정하였다. 해상유출유의 방제전략적 측면에서 매우 중요한 요인인 에멀전의 생성방해와 파괴를 위하여 사용되는 유분산처리제와 에멀전 파괴제의 성능을 비교하였다. 에멀전의 생성경향은 사우디아라비아산 원유와 이란원유, Dubai 원유, Isthmus 원유, 중국산 대경 원유 등이 높게 나타났으며, 80-90%의 함수율을 보였다. 에멀전의 안정도는 중동산 원유들이 대부분 높았으며, 에멀전 생성속도가 빠른 Isthmus 원유와 대경원유 등은 오히려 불안정한 특성을 보였다. 에멀전의 생성경향과 안정도는 원유 중의 아스팔텐 함량과 가장 밀접한 연관이 있었으며, 황, 바나디움 함량과도 상관관계를 보였는데, 아스팔텐 함량이 약 4% 이상인 원유에서 안정한 에멀전이 형성되었다. 유분산처리제와 에멀전 파괴제를 이용하여 에멀전 형성을 억제하는 능력을 시험한 결과, 국산 유처리제는 기름 용적의 0.2% 정도에서, 외산 유처리제와 에멀전 파괴제는 0.1% 이하에서 방해효과를 보였다. 에멀전의 생성 방해효과는 에멀전의 형성시기를 지연시키지만 함수율을 감소시키지는 못하는 것으로 보인다. 에멀전 파괴제인 Alcopol 0는 유처리제에 비하여 강력한 파괴능력을 보였으며, 에멀전 용적의 0.1% 이하에서 빠르게 에멀전 내로 침투하여 물과 기름으로 분리할 수 있었다.

Laboratory experiments were undertaken in mixing chamber to study the water-in-oil emulsion formation tendency, stability and formation rate of 16 crude oils. Arabian, Iran, Dubai, Isthmus and Daekyung crudes showed high emulsion formation tendency and had water contents of 80-90%. Emulsions of crude oils of Middle East were very stable, while Isthmus and Daekyung crudes formed unstable emulsion. Emulsion formation tendency, rate, and stability showed significant correlations with asphaltene content of crude oil. To evaluate the possibility of preventing mousse formation, inhibition ability of several dispersants and demulsifier was tested. They inhibited mousse formation at 0.1-0.2% concentrations (v/v). Emulsion inhibition by chemical treatment delayed the time of formation, but did not decrease water content. Demulsifying ability of dispersants and demulsifier was tested because viscous emulsion causes formidable problems in skimming, pumping and recovery operation. British demulsifier Alcopol 0 showed excellent emulsion breaking efficiency at 0.1% of emulsion volume.

#### 서 론

해상에 유출된 유류는 시간이 경과함에 따라 여러가지 복합적인 풍화과정을 겪게 되는데, 그 중에

서도 특히 수분함유 기름 에멀전(water-in-oil emulsion)의 형성은 유출유 방제에 있어서 가장 큰 골치거리가 되어 왔다. 대부분의 원유는 해상에 유출된 후 풍화되면서 해수와 접촉하면 50-90%의 수분을

함유하는 반고체 상태의 에멀전을 형성한다. 이러한 에멀전은 암갈색을 띠므로 Chocolate mousse라 불리기도 하는데 부피와 점도가 크게 증가하여 방제 및 정화작업의 실행에 막대한 차질을 초래한다(Payne and Phillips, 1985). 점도가 증가하면 오일 스키머 등의 흡착기능이 현저히 저하되고, 펌프의 사용이 불가능해지는 등 유류회수 작업이 극히 어려워지며, 부피가 증가하면 회수된 기름의 운반 및 중간 저장시 과도한 공간을 차지하게 되므로 처리비용이 크게 소용된다. 더구나 수분함유 기름 에멀전은 비중이 높아져 침전할 경우 타르볼(tar ball)의 형성원인이 될 뿐만 아니라 일단 에멀전이 형성되면 안정하기 때문에 분산처리가 무척 어렵고, 높은 수분함량 때문에 수거 후 소각 처리를 할 수 없는 경우가 많아 이중의 어려움을 겪게 된다(Bridie *et al.*, 1980 ; National Research Council, 1985).

그러나 아직도 기름함유 에멀전의 생성기작은 정확하게 규명되지 못하고 있으며, 여러가지 실험상의 난점으로 인하여 실제 해상 상태에서의 생성속도를 정량화하지 못하고 있다(Mackay, 1987 ; Daling, 1988). 각국에서는 해상에서 에멀전이 생성하는 경향을 파악하고 이를 효과적으로 처리하기 위하여 에멀전 생성 방해제(emulsion inhibitor)와 에멀전 파괴제(demulsifier)를 개발하기 위한 연구를 수행해 왔다(Canevari, 1982 ; Graham *et al.*, 1986 ; Ross, 1986).

본 연구에서는 국내에 수입되고 있는 원유의 에멀전 생성 경향과 안정도를 파악하고자 하였으며, 유분산 처리제와 에멀전 파괴제의 에멀전 생성억제 능력과 에멀전 파괴능력을 비교하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 수분함유 기름 에멀전 생성 장치의 제작

실험실내에서 수분함유 기름 에멀전을 생성시키기 위한 실험장치를 Fig. 1과 같이 제작하였다(Mackay and Zagorsky, 1982 ; Daling, 1988). 혼합용기는 80 mL 원심분리기병을 사용하였으며 해수와 기름과 공기의 부피비를 50 : 5 : 25로 조절하였다. 해수는 실험전에 Whatman GF/F로 여과하여 사용하였다. 구동장치는 14 V, 60 rpm의 직류모터를 사용하였으며, Daling(1988)의 방법을 개량하여 6개의 튜브를

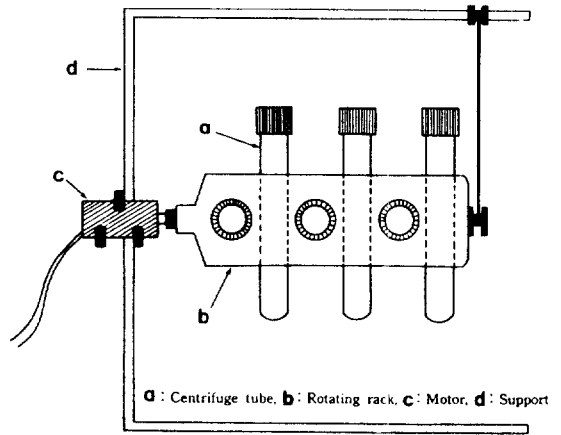


Fig. 1. Mixing apparatus for water-in-oil emulsion formation.

원통형 회전축에 장착하였다. 제작된 회전장치는 온도조절을 위하여 저온 배양기(Griffin) 안에 설치하였으며 직류전압 조절기를 사용하여 구동장치의 회전수 변화를 방지하였다.

### 2. 원유의 에멀전 생성경향 및 에멀전 안정도 측정

우리나라에 수입되는 원유의 에멀전 생성경향과 안정도를 측정하기 위하여 수입원유 70여종 중에서 16종의 대표적인 유종을 선별하여 정유사로부터 입수하였다(Table 1).

에멀전을 생성시키기 위한 회전시간은 1시간과 24시간을 기본으로 하였으며 생성경향 실험은 10°C와 20°C에서 각각 수행하였고, 생성속도의 비교시에는 15°C에서 실험하였다. 에멀전의 높이는 Fig. 2와 같이 초기 기름의 높이  $h_0$ 와 에멀전 형성 후의  $h_1$ ,  $h_{EM1}$ ,  $h_2$ ,  $h_{EM2}$ 를 측정하여 계산하였다. 일정시간 후 에멀전이 형성된 기름의 fraction은

$$f = 1 - h/h_0$$

로 계산되었으며, 에멀전 내의 수분 함량은

$$\%EM = ((h_{EM} - h_0)/h_{EM}) \times 100$$

으로 계산되었다.

### 3. 유처리제의 에멀전 생성방해능력 시험

유처리제 살포시의 에멀전 생성방해효과 시험에는

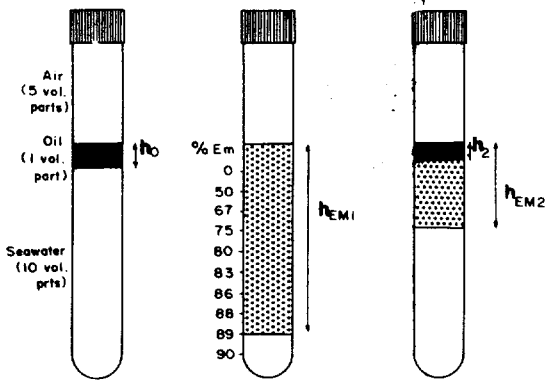


Fig. 2. Schematic of the rotating test tubes used for water-in-oil emulsion formation.

에멀전 생성경향과 안정도가 큰 이란산 중질 원유 (Iran heavy crude)를 사용하였다. 유처리제가 균등하게 살포되는 것으로 가정하고, 유처리제와 기름의 비를 1/100, 1/500, 1/1000, 1/2000, 1/5000으로 사전에 희석하여 초음파 세척기로 고르게 혼합한 후 동일한 방법으로 에멀전 생성경향 및 안정도를 측정하였다.

시험에 사용된 유처리제는 국산 6종과 외산 7종, 그리고 영국산 에멀전 파괴제 1종이었다. 시험된 국산 유분산처리제는 해양오염 방지법 시행규칙에 의거하여 형식 승인을 얻은 SEA GREEN 805A(한국화학), GAMOSOL LT-A(성아몰산), SW-1000(신원화학), DOM-5(동양화학), HANSPER-OSD(한수), WORLD CLEAN(태진화학) 등이었다. 성능비교를 위해 사용한 외산 유분산처리제는 Exxon chemical의 Corexit 7664, Corexit 8667, Corexit 9550, Corexit 9527과 BP Detergent Chemical의 Enersperse 700, 그리고 Labofina의 Finasol OSR-2, Finasol OSR-5 등이었으며, 에멀전 파괴제는 Allied Colloid의 Alcopol 0이었다.

#### 4. 유처리제와 에멀전 파괴제의 에멀전 분해성능

생성된 수분함유 기름 에멀전을 파괴하는 능력을 시험하기 위하여 미리 생성시킨 에멀전 위에 50  $\mu$ L의 유처리제와 에멀전 파괴제를 각각 첨가한 후 2분간 더 회전시킨 뒤, 24시간 후에 에멀전 감소량을 측정하였다. 농도별 파괴능력을 검사하기 위하여, 에

멀전과 처리제의 비를 10000/1, 5000/1, 1000/1, 500/1, 100/1로 변화시키면서 에멀전 감소를 측정하였다. 또한 유처리제와 에멀전 파괴제의 침투력과 침투속도를 비교하기 위하여, 각각을 에멀전 위에 50  $\mu$ L를 적가하고 혼합 에너지를 공급하지 않고 24시간 경과시킨 후에 파괴도를 측정하였다.

#### 5. 원유시료의 물리·화학적 특성 분석

실험에 사용된 원유 16종의 비중, API 비중, 동점도, 유동점 등의 물리적 특성과 황, 총질소, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 레진, 니켈, 바나듐 함량 등은 호남정유, 극동정유, 경인에너지, 유공에서 분석된 자료를 사용하였다. 원유의 아스팔텐(asphaltene) 함량은 1g의 원유를 톨루엔 3  $\mu$ L에 녹이고 40  $\mu$ L의 n-펜탄을 첨가한 뒤 8시간 동안 암소에 보관한 후, 용액을 여과하여 회수된 아스팔텐의 무게를 측정하였다(Daling, 1988).

### 결과 및 고찰

#### 1. 수분함유 기름 에멀전 형성경향 및 안정도

에멀전 생성장치를 이용하여 20°C에서 24시간 동안 회전시킨 뒤 측정된 에멀전의 생성경향과 안정도는 Table 1과 같다. 회전시킨 뒤 10초와 24시간 정지시킨 후 물에 대비한 기름의 비를 각각  $R_1$ ,  $R_2$ 라 하였으며, 상대적인 비교값을  $R_{2/1}$ 으로 나타내었다. 에멀전의 함수율(%EM)은 10초 후와 24시간 후의 각각의 함수율과 함수율 감소( $EM_{2/1}$ )를 나타내었다. 에멀전의 안정도는  $0.8 \leq R_{2/1} \leq 1$ 일 경우 안정하다고 정의하였으며,  $0.01 \leq R_{2/1} < 0.8$ 의 경우 불안정,  $R_{2/1} < 0.01$ 의 경우 에멀전이 생성되지 않은 것으로 간주하였다.

혼합 후 10초 후의 에멀전 함수율(%EM<sub>1</sub>)은 각 원유의 초기 에멀전 생성경향을 나타내는데, 사우디아라비아산 원유와 이란산 원유, Dubai, Isthmus, Kuwait, 대경원유 등이 80-90%의 함수율을 가진 에멀전을 형성하였다. 그러나 점도가 낮은 Murban, Brega, Serian light, Labuan 원유 등은 10% 내외의 낮은 함수율을 보였고, Tapis, Oman 원유 등은 27.8-40.9%의 함수율을 보였다.

24시간 동안 20°C에서 정지시킨 후의 안정도를

Table 1. Water-in-oil emulsion formation tendency and stability of crude oils at 20°C

Crude Oil	%EM <sub>1</sub>	%EM <sub>2</sub>	EM <sub>1,2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>2/1</sub>	Emulsion
Arabian Light	90.0	88.9	0.99	9.0	8.0	0.89	Stable
Arabian Medium	88.9	88.9	1.00	8.0	8.0	1.00	Stable
Arabian Heavy	89.2	89.2	1.00	8.2	8.2	1.00	Stable
Iranian Light	90.0	67.5	0.75	9.0	2.1	0.23	Unstable
Iranian Heavy	90.0	89.2	0.99	9.0	8.2	0.91	Stable
Murban	7.1	0.0	0.00	0.1	0.0	0.00	No Emulsion
Dubai	90.0	89.2	0.99	9.0	8.2	0.91	Stable
Isthmus	90.0	27.8	0.31	9.0	0.4	0.04	Unstable
Brega	13.3	0.0	0.00	0.2	0.0	0.00	No Emulsion
Serian Light	18.8	0.0	0.00	0.2	0.0	0.00	No Emulsion
Dae Kyung	81.4	35.0	0.43	4.4	0.5	0.12	Unstable
Tapis	27.8	0.0	0.00	0.4	0.0	0.00	No Emulsion
Oman	40.9	35.0	0.86	0.7	0.5	0.78	Unstable
Kuwait	90.0	90.0	1.00	0.1	0.0	0.00	Stable
Labuan	7.1	0.0	0.00	0.1	0.0	0.00	No Emulsion

Table 2. Water-in-oil emulsion formation tendency and stability of crude oils at 10°C

Crude Oil	%EM <sub>1</sub>	%EM <sub>2</sub>	EM <sub>1,2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>2/1</sub>	Emulsion
Murban	7.1	0.0	0.00	0.1	0.0	0.00	No Emulsion
Brega	7.1	0.0	0.00	0.1	0.0	0.00	No Emulsion
Serian Light	40.9	0.0	0.00	0.7	0.0	0.00	No Emulsion
Tapis	88.7	27.8	0.31	7.9	0.4	0.05	Unstable
Oman	88.7	88.7	1.00	7.9	7.9	1.00	Stable
Labuan	13.3	0.0	0.00	0.2	0.0	0.00	No Emulsion

보면 높은 함수율을 보였던 원유들이 대체로 안정하였으나, Iranian light, Isthmus, 대경원유는 불안정하여 함수율이 각각 67.5%, 27.8%, 35.0%로 감소하였다. 초기 생성경향이 낮았던 경질원유들은 에멀전이 사라졌으며, Oman 원유도 수분함량이 40.9%에서 35%로 감소하였다.

수분함유 기름 에멀전은 유층 속에 직경 수  $\mu\text{m}$ 에서 50  $\mu\text{m}$  정도의 물방울들이 분산되어 존재하는 것으로 관측된 바 있는데(Mackay, 1987), 물방울의 응집력은 온도에 따라 영향을 받으므로 20°C에서 에멀전을 형성하지 않는 원유도 10°C의 온도에서는 에멀전이 형성될 수 있다. Table 2는 10°C에서의 생성경향과 안정도를 나타내는데, 20°C에서 30-40%의 함수율을 보였던 Tapis와 Oman 원유는 10°C에서는 갈색의 에멀전을 형성하였다가, 24시간 후 Tapis 원유는 불안정하여 70%가 파괴되었다. Murban, Brega, Labuan 등의 원유는 10°C에서도 낮은 에멀전 생성경향을 보였으며, Seria 경질 원유는 20°C보다

함수율이 증가하였다.

수분함유 기름 에멀전의 생성속도를 15°C에서 비교한 실험에서는 Arabian light, Arabian heavy, Isthmus, Kuwait, Oman 원유 등이 60분 이내에 급속히 에멀전이 생성되었고, Arabian medium, Iranian light, 대경 원유 등은 상대적으로 늦게 생성되었다(Fig. 3, 4). Isthmus의 에멀전 생성속도는 가장 빨랐으나 불안정하였고, 대경, Iranian light 등은 천천히 생성되면서도 불안정한 특성을 나타내었다.

에멀전이 실제 해상에서 생성되는 속도는 해상의 상태에 따라 수시간에서 수일이 소요되는 것으로 관측되고 있으나, 아직 정량적으로 추정되지 못하고 있다. 에멀전의 생성속도는 방재 전략적 측면에서 무척 중요하기 때문에 앞으로 유출된 유류와 풍화된 유류의 에멀전 생성속도 측정 및 비교 검토가 필수적일 것으로 보인다. 또한 이제까지 개발된 유출유 확산 모델에서는 에멀전의 생성속도에 관한 이론이 극히 미흡하기 때문에(Mackay *et al.*, 1980; Mac-

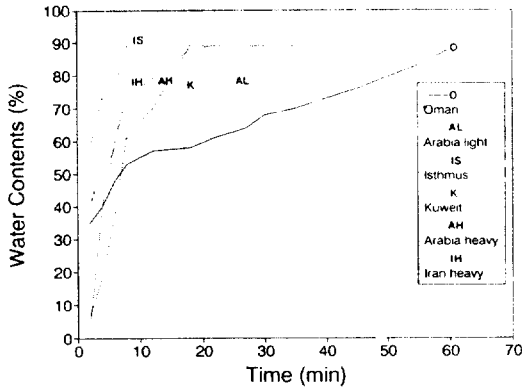


Fig. 3. Rates of water-in-oil emulsion formation of six different crude oils at 15°C.

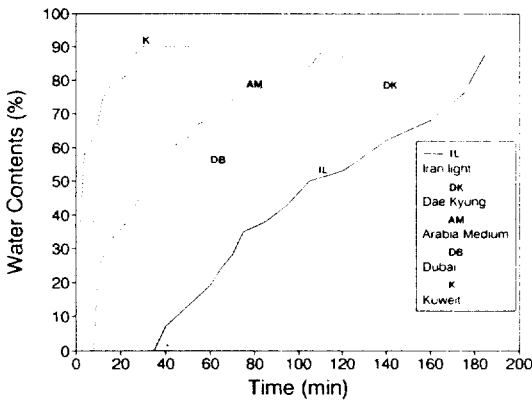


Fig. 4. Rates of water-in-oil emulsion formation of four different crude oils at 15°C.

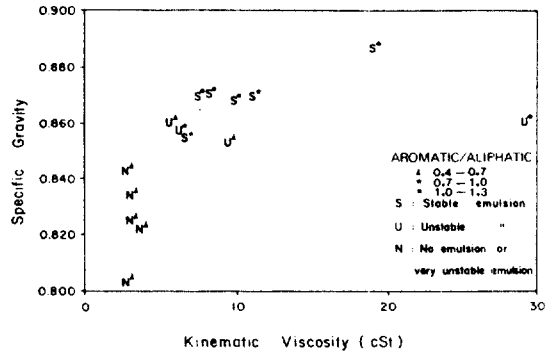


Fig. 5. Water-in-oil formation tendency and stability according to specific gravity, kinematic viscosity (cSt) and aromatic/alkane ratio of crude oils.

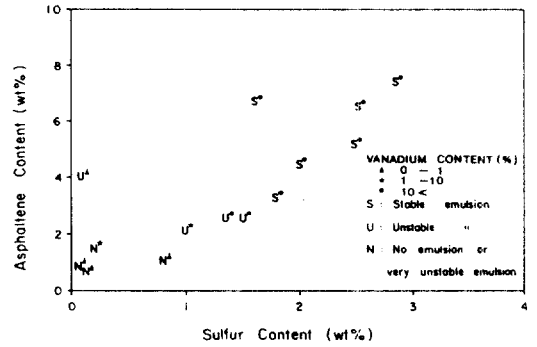


Fig. 6. Water-in-oil formation tendency and stability according to asphaltene, sulfur and vanadium contents (wt%) of crude oils.

kay, 1982 ; Daling *et al.*, 1990). 해상상태와 실험실내의 혼합장치와의 에너지량과의 상관관계를 규정할 수 있다면 새로운 에멀전 생성식을 유도해 낼 수 있을 것으로 사료된다.

원유의 성분 특성과 에멀전의 생성경향을 분석하기 위하여 각 원유의 비중과 동점도 방향족/지방족 (aromatic/aliphatic) 성분비 등의 상관관계를 Fig. 5에 나타내었는데, 비중이 0.840 이하의 경질원유는 거의 에멀전을 형성하지 않거나 아주 불안정한 반면, 0.870 이상의 중질원유에서는 안정한 에멀전을 형성하고 있다. 기름의 점도도 대략적으로 안정도와 유사성을 띄고 있으나, 점도가 극히 높은 중국산 대경원유는 안정도가 낮게 나타난 점이 특이하였다. 방향족/지방족 탄화수소의 비가 높을수록 에멀전 층속에는 미세한 물입자의 분포를 보이는데(Mackay,

1987). 이는 방향족 성분이 많을수록 에멀전의 안정도를 크게 하는 것으로 사료된다. 대경 원유의 경우 점도가 높으나 포화성분이 66%, 방향족 성분이 31.7%로서 타원유보다 방향족 성분이 적고, 아스팔텐 함량과 황 함량도 중동유보다 상대적으로 낮아 유층 내의 물방울의 안정도가 낮은 것으로 보인다.

수분함유 기름 에멀전의 안정도는 특히 아스팔텐의 함량과 가장 밀접한 관계를 갖고 있다고 알려져 있는데(Payne and Phillips, 1985). 원유의 황과 아스팔텐, 바나디움 함량과의 관계를 조사한 결과, 아스팔텐의 함량이 약 4% 이상일 때 안정한 에멀전을 형성하는 경향을 보였다(Fig. 6). 이제까지 보고된 생성기작에 관한 가설들을 살펴보면, 원유내의 계면활성물질과 왁스함량, metallo-porphyrin 등도 생성경향과 안정도를 좌우하는 주요 요인으로 추정되

Table 3. Water-in-oil emulsion inhibition of dispersants and demulsifier for Iran heavy crude oil at various dispersant/oil ratio (20°C). "N" and "E" represent no emulsion and stable emulsion formation respectively

Dispersants	Dispersant/oil Ratio*			
	1/100	1/500	1/10000	1/2000
Dispersant A	N	N	E	E
Dispersant B	N	N	E	E
Dispersant C	N	N	E	E
Dispersant D	N	N	E	E
Dispersant E	N	N	E	E
Dispersant F	E	E	E	E
Corexit 9527	N	N	E	E
Corexit 9550	N	N	N	E
Enersperse 700	N	N	N	E
Finasol OSR-5	N	N	E	E
Alcopol O**	N	N	N	E

고 있다(Bridie *et al.*, 1980).

Mackay(1987)와 Daling(1988)은 아스팔텐 덩어리가 물방울과 기름간의 경계에 위치하여 물리적 장벽을 형성하고 왁스의 결정들은 계면활성제의 소수성 부분에 결합하여 이를 받쳐줌으로써 물입자의 응집을 방해한다는 가설을 세워 설명하고 있다. 아스팔텐은 6개에서 20개의 고리를 갖는 다환방향족 탄화수소관(크기 0.36-0.38 nm, 분자량 500-10,000, 평균분자량 2,000)이 여러 겹 결합해서 2-4 nm 크기의 덩어리를 형성하고 있는 것으로 추측하고 있는데(Mackay, 1987), 본 연구의 결과와 비교하기 위하여 안정한 에멀전의 형성에 필요한 아스팔텐의 양을 추정해 볼 수 있다. 아스팔텐 입자의 분자량을  $10^4$ - $10^5$  정도로써 4 nm 크기를 갖는다고 가정하고, 물입자의 직경을 3  $\mu\text{m}$ 로 가정하면(Mackay, 1987), 물방울의 부피는  $14 \times 10^{-18} \text{ m}^3$ , 표면적은  $28 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 이며, 이 부피를 아스팔텐이 둘러싼다고 가정하면, 아스팔텐의 부피는  $0.11 \times 10^{-18} \text{ m}^3$ 가 된다.

안정한 에멀전의 함수율을 80%로 가정하면 기름의 부피는  $2.8 \times 10^{-18} \text{ m}^3$ 이며, 아스팔텐의 함량은 3.9%로 계산된다. 즉, 아스팔텐의 함량이 3.9% 이상일 경우 80% 함수율을 갖는 에멀전 내에 포함된 물방울을 모두 둘러쌀 수 있다는 계산이 나오며, 이는 Fig. 6의 결과와 잘 일치하고 있다.

## 2. 수분함유 기름 에멀전의 생성 방해

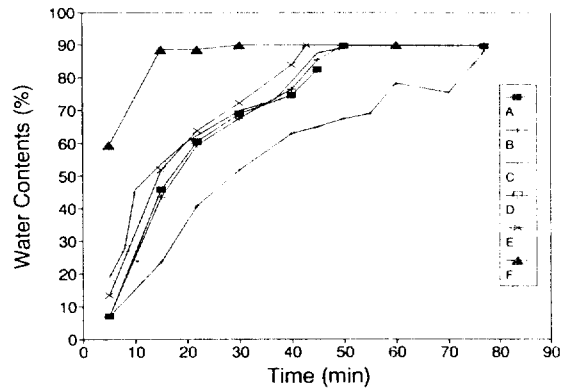


Fig. 7. Water-in-oil emulsion inhibition of domestic dispersants for Iran heavy crude oil (dispersant/oil ratio 1/1000).

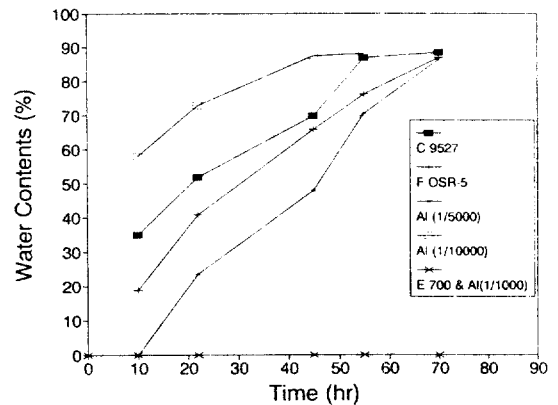


Fig. 8. Water-in-oil emulsion inhibition of foreign dispersants for Iran heavy crude oil (dispersant/oil ratio 1/1000).

Iranian heavy 원유를 사용한 유처리제의 에멀전 생성방해효과를 Table 3에 나타내었다. 국산 유분산처리제 6종 중에서 F는 전혀 에멀전생성을 방해하지 못했으며, 나머지 5종은 기름용적의 0.2% (dispersant/oil = 1/500)를 첨가하였을 때까지 에멀전 형성을 방해하였으나 그 이하에서는 효과가 없었다. 외산의 경우 Corexit 9550, Enersperse 700과 에멀전 파괴제 Alcopol 0는 0.1% 첨가되었을 때까지 에멀전 형성을 방해할 수 있었는데, 0.05%에서는 에멀전의 형성을 막지 못했다. 즉 외산 유분산처리제는 유출량의 약 0.1%, 국산 유분산처리제는 0.2% 이상 살포되어야만 에멀전의 형성을 방해할 수 있었다.

유처리제 농도 0.1%에서 에멀전 생성지연효과를

Table 4. Demulsifying ability (%) of domestic dispersants for Iran heavy crude oil at various emulsion/dispersant ratio (v/v)

Demulsifier	emulsion/dispersant ratio (v/v)			
	5000/1	1000/1	500/1	100/1
Dispersant A	2	18	26	35
Dispersant B	3	26	100	100
Dispersant C	2	79	100	100
Dispersant D	5	44	100	100
Dispersant E	0	7	13	37
Dispersant F	1	16	100	100
Alcopol 0	100	100	100	100

보면, 외산 유처리제의 경우 생성을 억제하거나 약 1시간 정도 지연시켰으며, 국산 유처리제의 경우 C가 지연효과가 상대적으로 크게 나타났다(Fig. 7, 8). 에멀전 파괴제 Alcopol 0의 농도별 생성지연효과 시험에서는 0.02%에서 1시간 정도의 생성지연효과를 나타내었다. 실험실내의 에멀전 생성장치는 자연상태보다 과도한 혼합에너지를 공급하기 때문에 지연효과를 감안한 실제 해상의 생성시간을 예측하기는 어려우나 항공기에 의해 사전 처리할 경우 1-2일을 지연시킬 수 있을 것으로 사료된다. Buist and Ross(1987)는 유분산처리제나 에멀전파괴제가 에멀전의 생성을 지연시키고 수분함량을 감소시킬 수 있다고 하였는데, 본 결과에 따르면 미량의 유처리제가 에멀전의 생성을 어느정도 지연시킬 수 있지만 에너지가 충분한 상황에서는 에멀전의 수분함량을 감소시키지는 못하는 것으로 보인다.

유출사고 방제 전략적 측면에서 에멀전이 형성되면 분산처리 효율이 현격히 감소되며 점도와 부피가 급격히 증가하게 되는 등 여러가지 곤란한 문제들을 유발하므로, 이를 최대한 억제하는 기술이 필수적이다. 항공기 등을 이용하여 사전에 유분산처리제나 에멀전 생성방해제를 유막위에 살포하면 에멀전 형성을 방해하거나 형성속도를 지연시킬 수 있다(Allen, 1982).

3. 수분함유 기름 에멀전의 파괴 능력

국산 유처리제 B, C, D, F는 에멀전/유처리제의 비가 약 500/1에서 완전한 분해능력을 보였으나, 1000/1에서는 유처리제 C가 79%의 분해율을 보였고, 다른 유처리제는 7-44%의 분해율을 나타내었다.

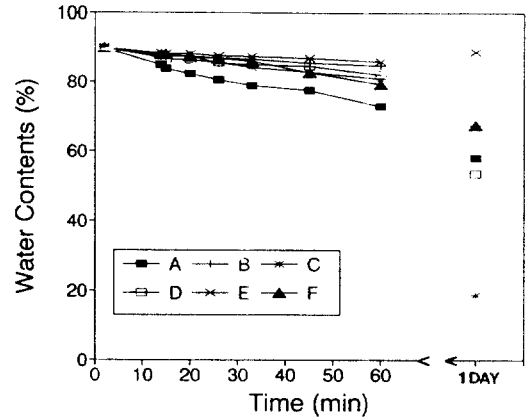


Fig. 9. Demulsifying ability of domestic dispersants at low mixing energy.

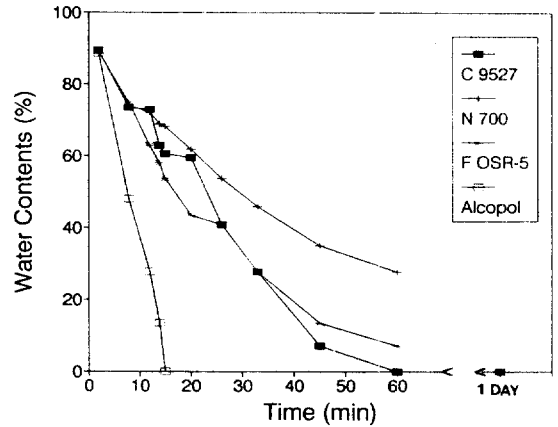


Fig. 10. Demulsifying ability of foreign dispersants and emulsion breaker at low mixing energy.

에멀전 파괴제인 Alcopol 0는 5000/1에서도 에멀전 층에 침투하여 완벽히 물과 기름을 분리시켰다(Table 4). Fig. 9와 Fig. 10은 해안 정화 작업시와 같이 낮은 에너지 상태에서의 에멀전 파괴능력을 시험한 것인데, Alcopol 0만이 신속히 에멀전 내로 침투하여 우수분리할 수 있었고, 외산 농축형 유처리제인 Enersperse 700, Corexit 9527, Finasol OSR-5 등은 침투속도가 60분 이상 소요되었다. 국산 유처리제는 저에너지 상태에서는 1시간 이내에 20% 이하의 분해능력을 보여 침투력이 크게 떨어지는 것으로 나타났다.

국산 유처리제 B, C, F는 분산성능에 있어서는 외산 농축형 유처리제에 비하여 열등하였으나 (Kahng et al., 1992), 에멀전의 파괴능력은 비교적

양호한 편이었다. 분산성능 시험에서 유류와의 사전 혼합시 분산력이 크게 증가한 점으로 미루어 국산 유처리제는 용제성분의 함량이 높아 유층에 잘 침투할 수 있기 때문인 것으로 사료된다.

실제 해상에서는 파도나 유종에 따라 수시간 내지 수일 이내에 70-90%의 함수율을 갖는 에멀전이 형성되는 것으로 보고되고 있는데, 에멀전이 형성되면 인화점과 발화점이 상승하고, Medium crude의 경우 함수율 70%, Heavy crude의 경우는 함수율 30% 이상에서는 소각되지 않는다고 보고되었다(Payne and Phillips, 1985). 또한 오일 스키머는 기름을 흡착하기 위하여 소수성의 재질로 되어 있으므로 에멀전의 함수율이 증가함에 따라 유흡착력은 크게 저하된다.

에멀전 파괴제의 개발 동기는 해상방제시의 어려움들을 극복하고, 연안 오염시 쉽게 에멀전을 처리할 수 있게 하기 위한 해결책을 마련함은 물론, 해저 유전의 용출유에서 생겨나는 에멀전을 분해할 필요가 있기 때문이었다. 에멀전 파괴제는 크게 두가지 성분으로 구성되어 있는데, 한 가지는 일반 분산처리제의 성분과 같은 일련의 계면활성제이고, 또 한 가지 성분은 강력한 젖음제(wetting agent)로서, 이 두가지 성분의 비가 파괴효율과 밀접한 관계가 있다(Canevari, 1982). 에멀전 파괴제의 성분 중 계면활성제는 물입자간의 응집을 방해하는 기름층을 분리해 내는 역할을 하고, 젖음제는 아스팔텐과 같이 두 액체의 계면에 젖음 상태로 존재하는 입자 등을 분리해 내는 역할을 한다. 에멀전 파괴제는 극히 소량으로도 많은 양의 에멀전을 파괴할 수 있어야 하며, 에너지의 공급이 없어도 자체 침투력으로 기름과 물을 효과적으로 분리할 수 있어야 할 뿐만 아니라 분리된 물에 의해 희석되거나 씻겨져 나가지 않는 특성을 갖추고 있어야 한다. 일반적으로 사용되는 유분산처리제는 유적(oil droplet)을 수중에 분산처리하기 위하여 친수성/소수성의 비(hydrophilic/lipophilic balance, HLB)가 높은 반면에 에멀전 파괴제는 기름층내에서 물을 분리하는 작용을 해야 하므로 HLB가 낮아 물에 대한 용해도가 낮아야 한다.

우수한 에멀전 파괴능력을 보인 Alcopol 0는 음이온 계면활성제와 Sulfosuccinate 계열의 젖음제를 사용하고 있다고 알려져 있는데(Canevari, 1982 ;

Graham *et al.*, 1988). 아마도 Diisooctyl-sulfosuccinate(DOS)나 Diisobutyl sulfosuccinate를 사용한 것으로 추측된다. 국내에서도 우수한 에멀전 파괴제를 자체 개발하기 위해서는 계면활성제와 젖음제의 혼합비와 성능의 상관관계에 대한 연구가 보다 광범위하게 진행되어야 할 것으로 사료된다.

## 참고문헌

- Allen, T.E., 1982. Oil spill chemical dispersants: research, experience, and recommendations. STP 840. American Society for Testing and Materials, 462pp.
- Bridie, A.L., T.H. Wanders, W. Zegveld and H.B. Den Heijde, 1980. Formation, prevention and breaking of sea water in crude oil emulsions. chocolate mousse. *Mar. Poll. Bull.*, 11: 343-348.
- Buist, I.A. and S.L. Ross, 1987. Emulsion inhibitors: a new concept in oil spill treatment. In: Proc. 1987 Oil Spill Conference, American Petroleum Institute, Washington, D.C., 217-222.
- Canevari, G.P., 1982. The formulation of an effective demulsifier for oil spill emulsion. *Mar. Poll. Bull.*, 13: 49-54.
- Daling, P.S., 1988. A study of the formation and stability of water-in-oil emulsions. DIWO-Report No. 1, Continental Shelf Institute, 40pp.
- Daling, P.S., P.J. Brandvik, D. Mackay and Ø. Johansen, 1990. Characterization of crude oils for environmental purposes. *Oil and Chemical Pollution*, 7: 199-224.
- Graham, D.E., A. Stockwell and D.G. Thompson, 1986. Chemical demulsification of produced crude oil emulsions. British Petroleum Research Centre, 19pp.
- Kahng, S.H., J.R. Oh, H.S. Kim and D.B. Yang, 1992. Effectiveness and Toxicity of oil spill dispersants. *J. Kor. Soc. Wat. Poll. Res. and Cont.* 8: (in press).
- Mackay, D., I. Buist, R. Mascarenhas and S. Paterson, 1980. Oil spill processes and models. Report EE-8, Environment Canada, 64pp.
- Mackay, D., and W. Zagorsky, 1982. Studies of water-in-oil emulsion. Report EE-34: Environment Canada, 80pp.
- Mackay, D., 1987. Formation and stability of water-in-oil emulsions. DIWO-report No. 1, Continental Shelf Institute, 44pp.
- National Reserach Council, 1985. Oil in the sea: input, fates, and effects. National Academy Press, Washington, D.C., 601pp.
- Payne, J.R., and C.R. Phillips, 1985. Petroleum spills in the marine environment: the chemistry and formation of water-in-oil emulsions and tar balls. Lewis Publ. Inc., Michigan, 148pp.
- Ross, S.L., 1986. An experimental study of the oil spill treating agents that inhibit emulsification and promote dispersion. Report EE-87, Environment Canada, 112pp.

Received October 28, 1991

Accepted January 5, 1992