

자성 분리를 이용한 해상 유류오염제어에 사용되는 유화제를
제거하는 새로운 기술에 대한 연구

천찬란 · 박재우

이화여자대학교 과학기술대학원 환경학과

(1999년 11월 23일 접수, 2000년 1월 14일 채택)

Innovative Technology for Removal of Dispersants used in Oil
Spill Remediation Using the Magnetic Separation

Chan-Lan Chun · Jae-Woo Park

*Dept. of Environmental Science and Engineering, Institute of Science Technology,
Ewha Womans University*

ABSTRACT

Dispersants, which are used to break water-in-oil emulsions and to remediate oil-spills, are another water pollutants. In this study, magnetic separation technology was applied to remove dispersants from the sea. Magnetite and maghemite were used as magnetic sorbents and SDDBS, an anionic surfactant and Triton X-100, a nonionic surfactant, were employed as dispersants. Batch experiments were undertaken to study the sorption capacity and sorption equilibrium, and water-bath experiments were conducted to simulate the real situation and to describe the recovery of magnetic particles by the permanent magnet or electromagnet. Maghemite has rather constant removal efficiency for dispersants, regardless of surfactant species. On the other hand, removal efficiency by magnetite is higher for anionic surfactant than maghemite and is higher in distilled water than in seawater which contains more ions. The sorption of dispersants to magnetite is explained by electrostatic attraction and that of maghemite is described not only by electrostatic attraction, but also by structural characteristics that provide high sorption ability and surface condition. Water bath experimental results showed that recovery efficiency of magnetic particle after sorption for dispersants is nearly 100%. It is suggested that this magnetic separation technology is an effective way of dispersant removal because of short operating time, high sorption capacity, and high recovery efficiency of sorbents.

Key Words : Oil spill, Dispersant, Magnetite, Maghemite, Magnetic Particle
Separation Technology

요약문

최근 해양유류오염사고시 사용되는 유화제는 해안으로 이동하여 또 다른 수질오염의 원인으로 문제가 되고 있다. 이 연구에서는 자성을 띠고 있는 흡착제를 이용하여 해수 속에 잔류하는 유화제를 제거하는 기술에 대해서 논의하였다. 본 실험에서는 자성을 띠는 흡착제로서 마그네타이트와 마그헤마이트를 이용하였고, 대표적인 유화제 성분으로는 음이온성 계면활성제인 SDDBS (Sodium dodecylbenzene sulfonic acid)와 비이온성 계면활성제인 Triton X-100 (t-octylphenoxypoly-ethoxyethanol)을 사용하였다. 실험은 두 흡착제의 유화제에 대한 흡착 평형시간과 흡착능에 대한 회분식 실험과 모의 실제 상황에서 흡착제가 영구자석이나 전자석에 의해 수거되는 양상을 알아보기 위한 수조실험으로 나누어 이루어졌다. 마그헤마이트는 계면활성제의 종류와 사용된 물의 종류에 상관없이 제거효율이 일정하게 나타나는데 비해 마그네타이트는 음이온성 계면활성제에 대해 선택적으로 고효율을 보이고 있고, 이온이 존재하는 해수보다는 증류수의 경우가 높은 효율을 보이고 있다. 마그네타이트의 흡착메커니즘은 정전기적 인력에 의한 것으로 판단되고, 마그헤마이트의 경우는 정전기적 인력과 함께 흡착능을 향상시키는 구조적 특징과 표면상태의 특성으로 설명되어진다. 수조실험에서는 흡착이 이루어진 후 자석에 의한 회수는 100%에 가까운 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 두 흡착제와 자석에 의한 유화제 제거방법이 실제 해상에서 적용되었을 때 유화제를 짧은 시간 내에 고효율로 처리할 수 있는 효과적인 방법임을 시사한다.

주제어 : 유류 유출, 유화제, 마그네타이트, 마그헤마이트, 자성입자 분리기술

1. 서론

최근 해상물동량의 증가에 따라 매년 300여건의 해양유류오염사고가 발생하고 있으며, 유조선의 대형화로 대규모 오염사고가 빈발하고 있다. 해상에 유출된 유류는 시간이 경과함에 따라 여러 가지 복합적인 풍화과정을 겪게 되는데, 이때 해수와 접촉하여 50~90%의 수분을 함유하는 반고체 상태의 수분함유 기름 에멀전(water-in-oil emulsion)을 형성하게 된다. 이러한 수분함유 기름 에멀전은 부피와 점도가 크게 증가하여 방제 및 정화작업의 실행에 막대한 차질을 초래한다. 따라서 에멀전의 생성방해와 파괴는 해양유출유의 방제 전략적 측면에서 매우 중요하고 이를 위하여 유화제가 널리 사용되고 있다.¹⁾ 많은 경우 유화제는 그 역할을 충분히 하고 있으나 그 사용 적정량을 쉽게 파악할 수 없어 과다 사용하고 있는 실정이다. 게다가 현재 널리 쓰이는 유화제의 주성분은 계면활성제이어서 또 다른 수질오염의 원인이 되고 있으며 특히 유화제 성분이 해안으로 이동하게 되는 경우에는 주위 주민들에게

악취 등과 같은 피해를 주어 여러 가지 민원의 원인이 되고 있다. 따라서 해수 속에 분산 및 용해되어 있는 에멀전 파괴제인 유화제의 제거·회수가 요구되고 있는 실정이며 이를 통하여 유류오염으로 인한 피해를 최소화할 수 있을 것이다.

지금까지 유류오염사고에 대한 연구는 주로 유화제가 수분함유 에멀전에 미치는 영향, biofertilizer가 유류의 생분해에 미치는 영향, 그리고 oil fence 등에 관해 이루어졌다.²⁾ 그러나 에멀전 파괴제로 사용되는 유화제의 회수에 대한 연구는 국내·외에서 모두 미비한 상태이다.

본 연구에서는 유화제 제거를 위한 새로운 기법으로서 자성을 띠고 있는 마그네타이트와 마그헤마이트를 흡착제로 사용하여 해수 속에 잔류하고 있는 유화제를 흡착시켜 자석으로 회수·제거하는 방법을 제시하고 유화제 용액에 대한 회분식 흡착실험과 수조실험을 수행하여 그 결과를 흡착제의 전기적 표면특성을 바탕으로 고찰하여 유화제 제거에 있어서 자성을 띤 흡착제들의 가능성을 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시약 및 재료

본 실험에서 자성을 띠는 흡착제로서 마그네타이트와 마그헤마이트를 사용하였다. 마그네타이트(Fe_3O_4)는 25°C에서 Fe^{2+} 의 초기농도 0.1M, Fe^{2+}/Fe^{3+} 의 비 2/3인 $FeCl_2 \cdot nH_2O$ 와 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 공존용액에 중화제로서 0.9N NH_4OH 를 첨가하여 합성하였다. 이렇게 얻은 마그네타이트는 수용액상의 전해질을 제거하기 위해서 5회 수세한 다음 공기 건조시켰다.³⁾ 이렇게 합성한 마그네타이트는 XRD 분석하여 모든 상이 마그네타이트임을 확인하였다. 마그헤마이트($\gamma-Fe_2O_3$)는 ISK Magnetics Inc.(Pennsylvania, U.S.A)의 제품이며, 이 두 물질의 특징과 XRD사진은 Table 1, Fig. 1과 같다.

우리 나라에서 널리 쓰이고 있는 유화제인 evergreen과 seagreen의 주성분은 음이온성 계면활성제와 알코올인데, 이 중 알코올성분은 휘발성이 커서 살포되고 나면 대기 중으로 이동하게 되고 수중에 남는 성분의 대부분은 계면활성제이다. 따라서 본 연구에서는 계면활성제를 유화제의 주성분으로 보고, 음이온성 계면활성제로는 일반적으로 세제성분으로 많이 사용되고 있는 SDDBS(Sodium dodecylbenzene sulfonic acid), 비이온성 계면활성제

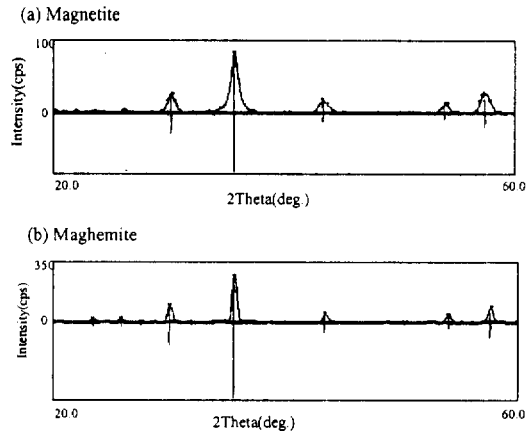


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of magnetite and maghemite (Vertical straight lines : JCPDS reference).

로는 Triton X-100(t-octylphenoxy-poly-ethoxy-ethanol)을 사용하였다. 실험에 사용한 계면활성제의 화학적 구조식은 Table 2에 나타내었다.

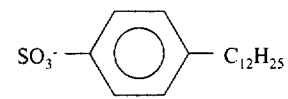
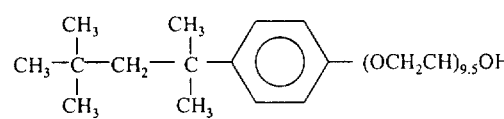
2.2. 실험방법

본 연구에서 회분식 실험과 수조실험을, 수중에 불순물이 존재하지 않는 증류수와 인공해수의 경우에 대해 각각 수행하였다. 회분식 실험은 0.5g의 흡착제를 원심분리용 유리관(corex glass, 25ml)에

Table 1. Characteristics of sorbents used in this study

	Chemical Name	Chemical Structure	Particle Size (μm)	PZC
Magnetite	Ferrosiferrous Oxide	Fe_3O_4 ($Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$)	0.113	6.5
Maghemite	γ -Ferric Oxide	$\gamma-Fe_2O_3$	0.35	6.4

Table 2. Chemical structure of surfactants in this study

	Chemical Structure	Classification	pH in Solution
SDDBS	$Na^+ SO_3^-$  $C_{12}H_{25}$	Anionic	5.42
Triton X-100	 $(OCH_2CH_2)_{9.5}OH$	Nonionic	5.24

넣고 25ml의 계면활성제의 용액을 첨가시킨다. 첨가되는 계면활성제 용액 중에서 인공해수를 사용한 SDDBS 용액은 제조과정에서 침전이 생기는데 이 침전은 용액을 Whatman filter paper 4에 통과시켜 제거하였다. 인공해수의 조성은 NaCl 27.21g/kg, MgCl₂ 3.81g/kg이다. 이렇게 제조한 후, incubator shaker를 이용하여 15, 25°C에서 250 rpm으로 12시간동안 교반시킨다. 교반 후에 3298g에서 10분간 원심 분리하여 얻은 상등액의 계면활성제 농도를 TOC-5000A(Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu)로 측정하였다. 이 때 제거효율은 흡착하기 전의 용액과 이 상등액의 계면활성제 농도 차로 제거량을 계산하여 산출하였다. 이 때 흡착전후의 흡착제의 전기영동도를 Zeta meter 3+을 이용하여 측정하였다.

수조실험은 100ppm 계면활성제 용액 1ℓ에 흡착제를 투입하고 수분간 방치한 후, Nd-Fe-B으로 만들어진 직경이 25mm, 두께가 10mm인 영구자석으로 흡착제를 제거한다. 이때 사용된 자석의 세기는 4300 Gauss이다. 흡착제 제거 후에 남은 용액과 원용액의 계면활성제 농도 분석은 회분식 실험과 동일하게 이루어진다. 수조실험의 모식도는 Fig. 2와 같다.

이렇게 사용된 흡착제는 300~350°C의 furnace에서 고온처리한 후, 재이용하여 위의 실험을 반복하였다.

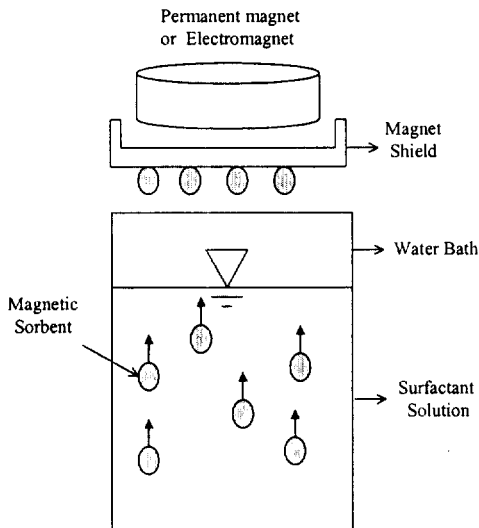


Fig. 2. Schematic diagram of water bath experiment.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 3은 증류수를 사용한 500ppm의 계면활성제 농도에서 접촉시간에 따른 제거효율을 나타낸 그림이다. 마그네타이트와 마그헤마이트, 두 흡착제 모두 계면활성제의 종류에 상관없이 1분 이내에 흡착 평형에 도달함을 보여주고 있다. 이러한 짧은 평형 시간은 마그네타이트나 마그헤마이트에 의해 수중에 용해된 계면활성제를 제거하는데 있어서 처리시간을 단축시킬 수 있다는 것을 시사한다. 이 실험결과를 바탕으로 회분식 실험과 수조실험이 행해졌다.

또한 이 그래프에서는 흡착제와 계면활성제의 종류에 따른 제거효율의 차이를 비교할 수 있다. 본 실험결과에서 따르면, 마그헤마이트는 Triton X-100보다 SDDBS에서 약 10% 정도 다소 높은 제거효율을 보이지만, 두 종류의 계면활성제에 대한 제거효율이 거의 비슷하다. 이에 비해 마그네타이트는 음이온성 계면활성제인 SDDBS에 대해서는 90%의 높은 제거효율을 보이지만 비이온성 계면활성제인 Triton X-100에 대한 제거효율은 거의 0%로 마그네타이트는 음이온성 계면활성제를 선택적으로 흡착함을 알 수 있다. 이러한 결과는 Table 3에 나타난 증류수에서의 흡착제 전기영동도와 계면활성제 친수성부분의 이온여부로 설명할 수 있다. 마그네타이트와 마그헤마이트 모두가 증류수에서 양의 전위를 가지고 있고 SDDBS는 수중에서 음이온성으로 존재하는데 비해 Triton X-100은 비이온성으로 전

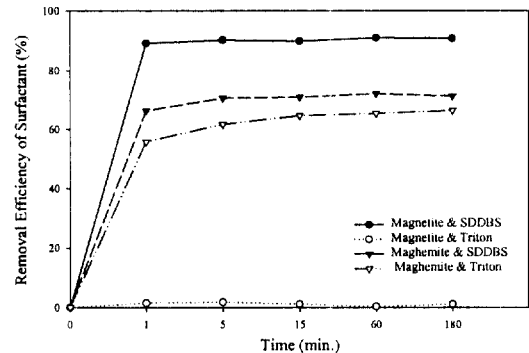


Fig. 3. Surfactant removal efficiency vs. contact time in batch mode (500 ppm SDDBS & Triton X-100 solution, distilled water).

Table 3. Zeta potential of sorbents before and after the batch experiments (mV)

Sorbent		Magnetite		Maghemite	
		SDDBS	Triton X-100	SDDBS	Triton X-100
Distilled Water	Before	49.03	49.03	24.98	24.98
	After	-32.15	36.19	-26.4	23.05
Seawater	Before	-39.30	-39.30	N/M	N/M
	After	-40.01	-38.92	N/M	N/M

*N/M : We observed that the colloids don't move.

하를 띄고 있지 않다. 즉 흡착제의 표면과 음이온성 계면활성제간의 반발력이 작아져서 두 흡착제 모두 Triton X-100보다는 SDDBS에 대한 흡착능이 더 큰 것으로 생각된다. 게다가 마그네타이트가 마그헤마이트에 비해 음이온성 계면활성제에 대해 더 선택적으로 흡착하는 것은 마그네타이트가 마그헤마이트에 비해 더 큰 양의 값으로 하전되어 있는 것으로 추정할 수 있다.

유화제에 대한 각 흡착제의 흡착능과 흡착메커니즘을 알아보기 위해 증류수와 인공해수에서 유화제 농도에 따라 회분식 실험을 행하였는데 그 결과는 Fig. 4와 Fig. 5에 나타나 있다. Fig. 4는 마그네타이트의 흡착능에 대한 결과로서, 마그네타이트는 음이온성 계면활성제에 대해 선택적으로 고효율을 보이고 있고, 다량의 이온이 존재하는 해수에서는 흡착효율이 크게 떨어짐을 관찰할 수 있다. 또한 증류수에서 Triton X-100이 거의 흡착·제거되지 않았던 것과는 달리, 해수에서는 20% 정도의 제거효율을 보이고 있다. 전반적으로 마그네타이트는 증류수에서의 SDDBS의 경우를 제외하면 계면활성제 농도에 따른 제거효율이 거의 일정하게 나타나고 있다. 마그헤마이트에 의한 유화제 흡착능의 결과는 Fig. 5에 도시하였다. 마그헤마이트는 계면활성제의 종류와 사용된 물의 종류에 상관없이 제거효율이 거의 비슷한 값을 보이고, 또한 계면활성제의 농도가 높아질수록 흡착제거율이 떨어지는 제거효율의 변화양상도 비슷하다. 여기서도 마그네타이트와 마찬가지로 증류수보다는 다량의 이온이 존재하는 해수에서 제거효율이 떨어지지만, 마그헤마이트에서의 그 차이는 마그네타이트의 경우와는 달리 그리 크지 않다.

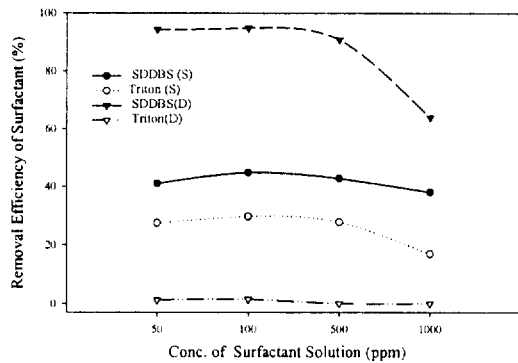


Fig. 4. Surfactant removal efficiency by magnetite from water (S: sea-water, D: distilled water).

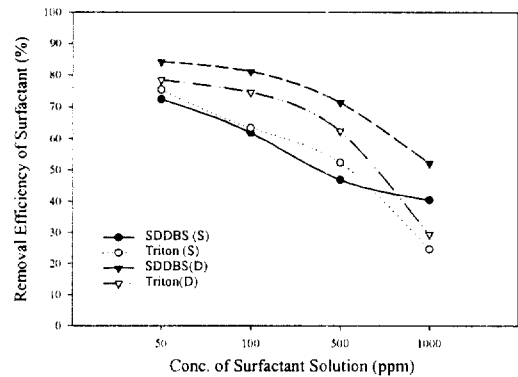


Fig. 5. Surfactant removal efficiency by maghemite from water (S: sea-water, D: distilled water).

Fig. 4와 5의 흡착능과 흡착양상의 차이에 대한 이유는 흡착제인 마그네타이트와 마그헤마이트의 표면특성과 계면활성제의 용액론적 특성으로 설명이 가능하리라 본다. 흡착제인 마그네타이트와 마그

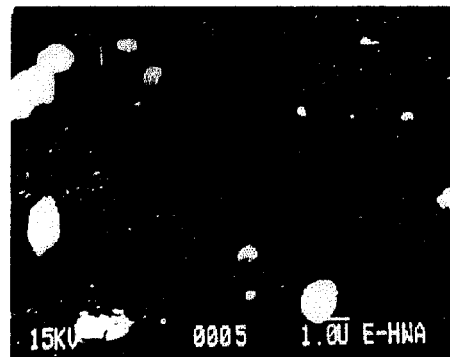
헤마이트의 표면특성은 크게 표면전위와 표면상태로 나누어 설명할 수 있다.

표면전위부터 살펴보면, 마그네타이트와 마그헤마이트는 철산화물로서 수용액 내에서 전기적 성질을 가지게 되는데 이러한 산화물의 전위결정 이온으로는 H^+ 와 OH^- 가 고려되며, 결국 산화물의 입자는 pH에 따라서 양으로 또는 음으로 하전된다.⁴⁾ 따라서 용액의 pH가 PZC(Point of Zero Charge)보다 더 작을 경우 입자는 양으로 대전되고, PZC보다 큰 경우에는 음으로 대전되게 된다.⁴⁾ 두 흡착제에 대한 PZC는 마그네타이트가 6.5⁵⁾, 마그헤마이트가 6.4⁶⁾이고 용액의 pH는 Table 2에서 나타낸 것과 같이 SDDBS는 5.42, Triton X-100은 5.24이다. 결국 흡착 전의 증류수에서 두 흡착제의 표면은 양으로 하전된다. 이것을 확인하기 위해 흡착제 표면의 전기적 성질을 알 수 있는 전기영동도를 흡착 전후로 나누어 측정하였다. Table 3에 나타난 전기영동도 결과를 살펴보면, 흡착 전의 표면전위가 모두 양의 값을 나타내고 있다.

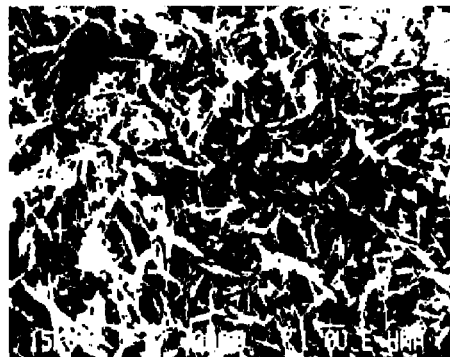
Table 2의 계면활성제의 화학식을 보면 SDDBS의 친수성부분 $-SO_3Na$ 중에 Na^+ 이온이 떨어져고 음전하를 띄는데 비해 Triton X-100은 비이온성으로 전하를 띄고 있지 않다. 이러한 용액의 성질에 따라 흡착 후의 흡착제 표면전위가 SDDBS의 용액에서는 음전하로 바뀌게 되고, 비이온성인 Triton X-100에서는 표면전위가 그대로 양의 값을 유지하게 되는데 이것은 흡착 후의 전기영동도 결과에서도 확인할 수 있다. 즉 두 흡착제의 표면과 음이온성 계면활성제간의 반발력이 작아져서 두 흡착제 모두 Triton X-100보다는 SDDBS에 대한 흡착능이 더 큰 것으로 생각된다. 이온이 없는 증류수에서는 계면활성제만이 정전기적 인력에 의해서 표면에 흡착되지만, 해수에서는 계면활성제 이외에 Cl^- 와 같은 다량의 음이온에 의해 표면전위가 바뀌게 되어 증류수와 다른 흡착현상이 나타나는 것이다. 이러한 표면전위는 마그네타이트가 증류수의 경우에 SDDBS에 선택적인 흡착현상을 보이고 Triton X-100이 거의 흡착되지 않는 것과 해수에서 흡착효율이 크게 떨어지는 것도 설명할 수 있다. 이와 같이 흡착제의 전기적 성질을 살펴본 결과 전기적 인력이 본 흡착제의 흡착성에 영향을 주고 있음을 알 수 있으며, 이는 전기적 인력에 의한 흡착메커니즘과 연결 지을

수 있을 것으로 사료된다.

마그헤마이트는 계면활성제의 종류와 사용된 물의 종류에 상관없이 비슷한 제거효율을 보이는데 이것은 단순히 흡착제의 표면전위만으로 설명이 불가능하다. 이러한 마그헤마이트의 흡착현상은 표면전위에 따른 정전기적 현상과 더불어 표면상태와 마그헤마이트의 고유특성으로 설명이 가능하리라 본다. 우선 마그네타이트와 마그헤마이트의 표면상태를 측정된 Fig. 6의 SEM 사진을 보면 마그네타이트는 입자의 길이 대 너비가 거의 같은 비율이고 규칙적으로 배열되는데 비해 마그헤마이트는 길쭉한 막대모양으로 배열이 불규칙한 것을 관찰할 수 있다. 이것은 마그네타이트는 입자의 표면에 흡착질이 붙을 수 있는 반면, 마그헤마이트는 입자의 표면뿐만 아니라 입자의 불규칙한 배열로 인한 공극에 의해서도 흡착할 수 있다는 것을 시사한다.



(a) Magnetite (1 μ m)



(b) Maghemite (1 μ m)

Fig. 6. SEM photographs of magnetic particles.

자성입자들의 화학적 구조를 살펴보면 마그네타이트는 $Fe^{II}Fe^{III}(Fe^{III}O_4)$ 의 구조를 가지고 있어서 $[Fe^{III}O_4]$ 착물 바깥의 철이온 Fe^{2+} , Fe^{3+} 가 전자를 쉽게 교환할 수 있다.⁷⁾ 이러한 구조는 마그네타이트가 수용액에서 콜로이드상태로 존재할 때 양의 전위를 갖게 되는 것을 뒷받침한다. 마그네타이트는 격자 속에 철 원자가 부족한 구조 $Fe^{III}(\square_{1/3}Fe^{III}_{5/3})O_4$ 로써 \square 로 나타낸 빈자리가 활성 중심이 되어 흡착성을 증가시키는 특징을 가지고 있다.⁸⁾ 결국 마그네타이트의 흡착현상은 표면전위의 특징 외에 마그네타이트의 표면상태와 흡착성을 증가시킨 화학적 구조들이 복합된 영향과 연결 지을 수 있다.

한 번 흡착제로 사용한 마그네타이트와 마그네타이트에 대한 재활용의 가능성을 살펴보기 위해 회분식 실험과 수조실험에서 사용한 흡착제를 300~350°C의 furnace에서 3시간동안 고온 처리하였다. 이 때 활성화 온도와 시간은 흡착제가 흡착된 계면활성제를 제거하면서 자성을 잃지 않는 범위의 적정 온도를 실험에 의해 결정한 것이다. 이렇게 고온 처리된 마그네타이트와 마그네타이트에 대해 위와 동일한 회분식 실험을 행하여 흡착능을 알아보았다. 이 회분식 실험에서는 계면활성제 용액으로 마그네타이트와 마그네타이트가 가장 높은 흡착효율을 보이는 증류수로 만든 SDDBS용액을 사용하였다.

Fig. 7은 고온 처리된 흡착제에 의한 제거효율에 대한 결과이다. 이 실험결과에 의하면 고온 처리된 두 흡착제 모두 처음 사용된 흡착제보다 제거효율이 다소 떨어지고 농도에 따른 흡착·제거 양상도 기존의 흡착제에 의한 것과 달라짐을 알 수 있다. 마그네타이트의 경우에는 처음 사용한 흡착제와 한 번 고온 처리한 흡착제는 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 제거효율이 감소하는 경향을 보인다. 그러나 두 번 이상 고온 처리한 흡착제는 이와 반대로 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 제거효율도 증가하는 것을 알 수 있다. 이 점으로 미루어 볼 때, 고온 처리가 반복됨에 따라 흡착제의 상태가 달라진다는 것을 예상할 수 있는데, 이 결과에 의하면 2번 이상 고온 처리를 하게 되면 그 변화도 안정화되는 것을 알 수 있다. 또한 마그네타이트는 원래 검은 분말상태인데, 고온 처리 후의 마그네타이트에는 검은 분말에 적갈색의 입자가 섞여 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 마그네타이트는 상온 이상에서 쉽게

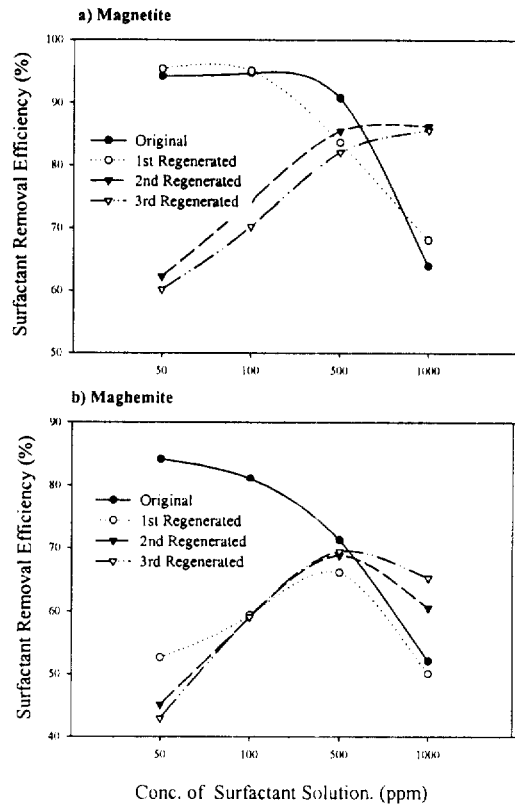


Fig. 7. SDDBS removal efficiency by regenerated sorbents in distilled water.

마그네타이트로 산화된다는 특징으로 설명이 가능하다.⁸⁾ 결국 이러한 결과는 마그네타이트의 고온 처리가 반복되면서 마그네타이트가 마그네타이트로 변해서 두 물질이 혼합된 것으로 추정된다. 마그네타이트의 경우는 한 번 이상 고온 처리하면 제거효율이 80% 이상에서 50% 이하로 크게 떨어지고 고온 처리된 회수에 상관없이 거의 비슷한 제거효율 경향을 보인다. 이것은 마그네타이트가 마그네타이트보다는 안정한 물질이기는 하지만, 300°C의 온도에서 일부가 헤마이트($\alpha-Fe_2O_3$)로 변하는 것으로 추정된다. 이러한 추정은 고온처리 전후의 XRD결과로 뒷받침할 수 있다. Fig. 1에 나타난 마그네타이트와 마그네타이트의 XRD결과에서 보면 peak 모양이 매우 흡사한데 비해 마그네타이트와 마그네타이트의 최고 intensity는 100과 330으로 확인한 차이를 볼 수 있다. 고온 처리한 후의 입자들의 XRD결과에 의하면 고온 처리한 마그네타이트는 최고 intensity가 120~140으로 처리전의 값보다 크

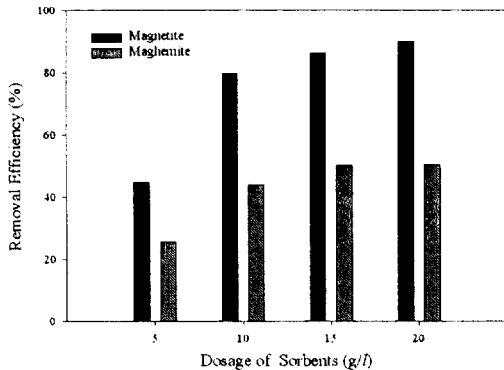


Fig. 8. Removal efficiency of surfactants in water bath experiment (100ppm SDDBS solution in distilled water).

게 나타났고, 고온 처리한 마그헤마이트는 250~310으로 처리전의 값보다 낮게 나타남을 알 수 있었다.

처음 사용하는 흡착제가 계면활성제 농도가 높아질수록 흡착효율이 떨어지는 양상과 달리 여러 번 고온 처리를 한 흡착제들은 반대로 계면활성제 농도가 높아질수록 흡착효율이 증가하는 것을 위와 같은 흡착제의 화학적 변화에 의해 설명할 수도 있지만, 흡착제의 물리적 변화로도 설명이 가능하다. 고온 처리의 횟수가 증가하게 되면 흡착제 내의 공극도 증가하게 되는데, 이 실험에서 사용하는 흡착제는 입자의 크기가 수백 Å으로 작기 때문에 증가된 공극은 미세공극이 주를 이루게 된다. 고농도의 계면활성제의 경우에는 흡착제와 계면활성제간의 충돌 기회가 저농도일 때보다 훨씬 크기 때문에 고농도 용액에서는 계면활성제가 입자의 표면뿐 아니라 미세공극에까지도 흡착할 수 있다고 생각된다.

실제 상황에 좀 더 근접하고, 흡착제가 영구자석이나 전자석에 의해 수거되는 양상을 알아보기 위해 수조실험을 행하였다. 이 실험은 각 흡착제에 대한 kinetic 실험결과와 흡착능 실험을 바탕으로 이루어졌다. Fig. 8은 마그네타이트와 마그헤마이트의 투여량에 따른 계면활성제 제거효율이다. 이것에 의하면 각 흡착제의 투여량이 증가할수록 제거효율도 증가함을 알 수 있다. 수조실험의 제거효율(Fig. 8)을 회분식 결과(Fig. 4, 5)와 비교하면, 수조실험일 때가 다소 떨어지는데, 이것은 수조실험에서 회분식 실험에서와 같이 완전교반이 이루어지지 않는 것으로 설명할 수 있다. 특히 수조실험에서 주목할 점은

흡착이 이루어진 후 자석에 의한 흡착제의 회수율이 100%에 가까운 것으로 나타났다는 것이다. 이와 같은 결과는 흡착제가 실제 해상에서 적용되었을 때 분말 상태의 흡착제를 다루는데 효과적인 방법임을 시사한다.

4. 결 론

본 연구에서는 자성입자기술을 해수 속에 분산되어 있는 유화제를 처리하는데 적용하고 그 가능성을 검토하였다. 이를 위해 마그네타이트와 마그헤마이트의 유화제 제거에 대한 흡착실험과 자성입자의 회수실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

본 연구에서 사용한 마그네타이트와 마그헤마이트의 두 자성입자가 유화제를 흡착하는데 소요되는 흡착평형시간은 수 분 이내의 짧은 시간이었고 이것은 이 자성입자로 유화제를 처리할 때 처리시간을 단축할 수 있는 가능성을 제시한다.

해수에 분산되어 있는 유화제의 농도에 따라 흡착제의 투여량을 결정하기 위해 계면활성제 농도별 흡착제의 흡착효율을 살펴본 회분식 실험에 의하면 마그네타이트는 선택적으로 음이온성 계면활성제 SDDBS를 고효율로 제거하지만, 다량의 이온이 존재하는 해수에서는 그 효율이 크게 떨어진다. 그에 비해 마그헤마이트는 계면활성제의 종류와 해수의 이온에 영향을 받지 않고 거의 비슷한 제거효율을 보인다. 이것은 해수 속의 유화제를 제거하는 데에는 이온에 영향을 받는 마그네타이트보다는 마그헤마이트가 흡착제로서 적절한 것으로 판단된다. 그리고 마그헤마이트 0.5g로 최고 효율을 보이는 계면활성제 농도는 50~100ppm 정도인 것을 알 수 있다. 이 때 각각의 자성입자에 대한 흡착메커니즘을 살펴보면 마그네타이트의 경우는 정전기적 인력과 연결 지을 수 있고 마그헤마이트의 경우는 정전기적 인력과 더불어 마그헤마이트의 흡착성을 제공하는 화학적 구조와 막대모양의 입자로 인해 입자 사이의 다량의 공극이 존재하는 표면특성으로 설명할 수 있다.

여러 번 고온 처리한 자성입자들은 고농도(500, 1000ppm)의 계면활성제 용액에 대해서 80% 정도의 높은 제거효율을 보이는 특성을 가지고 있다. 이

렇게 재활용된 자성입자들을 기존의 입자들과 혼합하여 사용하면 고농도에서 제거효율을 높일 수 있는 가능성을 제시한다. 그리고 수조실험의 결과에 의해 계면활성제를 흡착시킨 자성입자를 수중에서 영구 자석이나 전자석으로 회수하였을 때 회수율이 거의 100%에 도달하는 것을 알 수 있었다.

위의 결과로부터 자성입자 분리기술을 적용한 유화제 제거를 위한 물리화학적 처리방법은 짧은 처리 시간, 유화제에 대한 높은 흡착효율과 자석에 의한 자성입자의 100% 회수율 측면에서 가능성있는 기술임을 보여주고 있다.

사 사

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었습니다.

참 고 문 헌

1. Payne, J. R. and Philips, C. R., Petroleum spills in the marine environment: the chemistry and formation of water-in-oil emulsions and tar balls, Lewis Publ. Inc., Michigan, U.S.A., p. 148(1985).
2. 강성현, 오재룡, 양동범, "수분함유 기름 에멀젼의 형성경향, 생성방해 및 파괴에 관한 실험적 예측," 한국해양학회지, **26**(4), 324~331(1991).
3. 김 만, 오재현, 조명호, 민동준, "포화지방산에 의한 Kerosene-based 자성유체의 제조 및 분산특성," 한국자기학회지, **5**(6), 956~962(1995).
4. Stumm, W. and Morgan, J. J., Aquatic chemistry: the solid-solution interface, Wiley-Interscience, pp. 533~540(1996).
5. Han, K.-N., Geochemistry and extraction of metals from ocean floor manganese nodules, Ph. D. thesis, University of California, Berkeley(1971).
6. Anderson, M. A. and Rubin, A. J., Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces, Ann Arbor Science(1981).
7. Oda, Y., Mizuno, S., Todo, S., Torikai, E. and Hayakawa, K., "Surface crystal structure of magnetite Fe₃O₄," *Japanese Journal of Applied Physics*, **37**(8), 4518~4521(1998).
8. Garcell, L., Morales, M. P. and Serna, C. J., "Interfacial and rheological characteristics of maghemite aqueous suspensions," *Journal of Colloid and Interface Science*, **205**, 470~475(1998).
9. Jaffe, P. R. and Park, J.-W., "Phenanthrene removal from soil-slurry with surfactant-treated oxides," *Journal of Environmental Engineering*, **121**(3), 430~437(1995).
10. Jaffe, P. R. and Park, J.-W., Extraction of non-ionic organic pollutants, 미국특허 #5458437(1995).
11. 박재우, 천찬란, 마그네타이트를 주성분으로 하는 음이온성 계면활성제의 흡착제거제 및 이를 사용하여 수중의 음이온성 계면활성제를 제거하는 방법, 대한민국 특허 출원(1999).
12. Orbell, J. D., Godhino, L., Bigger, W. S., Nguyen, T. M. and Ngeh, L. M., "Oil spill remediation using magnetic particles," *Journal of Chemical Education*, **74**(12), 1446~1448(1997).
13. 박용철, 김영희, 이창섭, 이기복, "Identification of spilled oils in the marine environment by fluorescence fingerprints and library search system," *The Journal of the Oceanological Society of Korea*, **26**(4), 295~303(1991).
14. Hartidge, A., Bhattacharya, A. K., Sengupta, M., Majumdar, C. K. and Das, D., "Crystallite size dependence on the magnetic properties of nanocrystalline magnetite powders," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **176**, 89~91(1997).

15. Lenke, H., Warrelmann, J., Daun, G., Hund, K., Sieglén, U., Walter, U. and Knackmuss, H.-J., "Biological treatment of TNT-contaminated soil. 2. Biologically induced immobilization of the contaminants and full-scale application," *Environ. Sci. Technol.*, **32**(13), 1964~1971(1998).
16. Rokakuho, U., X-ray diffraction analysis. Bando Publ. pp 87~90(1993).
17. Parcal, C., Parcal, J. L., Favier, F. and Moubtassim, M. L. E. "Electrochemical Synthesis for the control of γ -Fe₂O₃ nanoparticle size: Morphology, microstructure and magnetic behavior" *Chem. Mater.*, **11**, 141~147(1999).