

수면 유포 유류의 제거에 미치는 자성유체의 특성

신 학 기 · 신 세 건
경남정보대학 신발화공학부 응용화학공학계열
(2002년 8월 16일 접수; 2003년 1월 8일 채택)

The Properties of Magnetic Ferrofluid for the removal of oil from water surface

Hack-Gi Shin and Sei-Gun Shin

Division of Foot-Chemical Engineering, Kyungnam College of Information & Technology, Busan 617-701, Korea
(Manuscript received 16 August, 2002; accepted 8 January, 2003)

Magnetite powder for kerosene-based ferrofluid was synthesized by air oxidation of waste acid containing Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in the pH=11 at 60°C. Stable kerosene-based ferrofluid was prepared by addition of polyoxyethylene nonylphenyl ether(POENPE) to the magnetite containing water. Dispersion mechanism of an addition POENPE to the magnetite was examined by means of the fraction of solid dispersed FT-IR spectrum. And magnetic properties of kerosene-based ferrofluid were examined by method of Vibrating Sample Magnetometer. In order to remove oil on the water surface by an addition of kerosene-based ferrofluid, the optimum conditions were examined.

Key words : Ferrofluid, Waste acid, Oil, Magnetite, Distersion

1. 서 론

물위에 유포되어 있는 기름에 자성유체를 투입하면 자성유체는 기름에만 선택적으로 흡수되어 기름은 자성을 띠게 되며, 이때 기름에 자석을 접근시키면 기름만 자석 쪽으로 이동함으로써 물위에 유포되어 있는 기름을 선택적으로 제거할 수가 있다.^{1~3)} 물위에 유포되어 있는 기름을 손쉽게 제거하기 위해서 투입하는 자성유체는 물에는 흡수되지 않고, 기름에만 손쉽게 흡수되어야 하고, 강한 자성을 띠며 가격이 저렴하여야 한다. 특히 자성유체의 분산율은 물위에 유포되어 있는 기름의 제거에 가장 큰 영향을 주는데 분산율을 향상시키기 위해서는 자성체의 입자가 미세하여야 하며, 자성체에 부착되어 있는 계면활성제의 부착량이 커야 하며, 자성체의 표면에 수분과 친수기를 갖는 계면활성제가 없어야 한다.⁴⁾ 마그네타이트의 표면에 수분을 완전하게 제거하기 위해서는 계면활성제를 흡착시킨 후에 건조

공정을 거쳐서 응집된 입자를 분쇄하는 분쇄공정을 거쳐게 된다. 그러나 건조공정을 거쳐더라도 친수성 계면활성제는 제거가 되지 않으므로 고분산율의 자성유체를 얻을 수가 없다. 자성유체의 안정성은 미립자 표면에 부착하고 있는 큰 분자량을 갖는 고분자 사슬간의 반발력에 의해서 이루어지는데 만약 고분자 물질이 용매에 용해성이 좋으면 미립자에 대한 흡착력이 약하고, 용해성이 낮으면 미립자 계면에 대부분이 부착되므로 분산율이 좋지 않게 된다. 따라서 용매에 용해성을 갖는 부분과 비용해성을 갖는 부분을 두 개 모두 갖추고 있는 물질을 첨가하면 자성유체의 분산율을 향상시킬 수 있을 것이다. 이와 같이 미립자 계면과 화학결합을 하는 작용기(이하 A라고 명명)와 용매에 잘 용해하는 작용기(이하 w라고 명명)가 안정하게 작용하고 있는 콜로이드 현탁액에서 두 입자의 충돌 전후를 통해서 야기되는 Gibbs 자유에너지 변화를 ΔG 라고 하면 구형 미립자가 상호 작용 영역의 조건에 놓여 있는 경우에 Smith-Evans-Napper의 이론에 의하면 $\Delta G < 0$ 이 되면 steric repulsion의 효과를 기대 할 수 있게 된다.^{5~7)}

Corresponding Author : Hack-Gi Shin, Division of Foot-Chemical Engineering, Kyungnam College of Information & Technology, Busan 617-701, Korea
Phone : +82-51-320-1332
E-mail : hgsin@kit.ac.kr

ΔG 의 크기를 제어하여 안정한 자성유체를 얻기 위해서는 미립자 계면 영역에서 단위 면적당 존재하는 w 의 크기를 극대화하여야 한다.

그러나 일반적으로 Block 형의 고분자나 계면활성제를 이용하여 분산을 유도하는 경우에 A의 흡착 단면적에 비해서 w 의 사슬농도가 낮게 되어 안정한 분산이 되지 않으므로 높은 분산율을 갖는 유기용매 분산매 자성유체를 얻을 수가 없다.⁸⁻⁹⁾

그리고 미립자 계면에 친수기를 갖는 계면활성제와 수분이 존재할 경우에도 w 의 사슬이 용매에 잘 용해하지 않으므로 $\Delta G < 0$ 이 되지 않아서 높은 분산율을 갖는 유기용매 분산매 자성유체를 얻을 수가 없다. 이러한 영향을 고려하여 친수기의 계면활성제와 수분이 소량 함유되어 있는 자성유체에 Block 형 계면활성제를 첨가하면 자성유체의 분산율을 향상시킬 수가 있을 것이다. 그러나 Block 형 계면활성제가 소량 과잉으로 존재하면 자성유체의 분산율은 향상시키지만 물위에 유포되어 있는 기름 제거에는 어떠한 영향을 주는지에 대해서는 전혀 보고가 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 자성유체에 친수성 계면활성제와 물이 소량 포함되어 있더라도 물과 유기용매에 동시에 용해하는 소수기와 친수기를 동시에 갖고 있는 block형 계면활성제(Polyoxyethylene nonylphenyl ether, POENPE)를 첨가함에 따라서 변화하는 자성유체의 분산율을 조사하고, 이어서 POENPE가 자성유체의 분산율에 미치는 영향을 FT-IR 스펙트럼 및 shear rate에 따른 점도변화를 측정하고 분산율이 가장 우수한 자성유체를 자기장에 따른 자성유체의 안정성을 관찰하였다. 그리고 최적의 조건에서 얻은 자성유체를 사용하여 물위에 유포되어 있는 기름을 제거하기 위하여 사용된 자성유체의 자기적 특성과 물위에 유포되어 있는 기름의 양과 투입하는 자성유체의 양을 조사함으로써 수면 위에 유포되어 있는 기름을 효율적으로 제거하기 위한 방법과 자성유체의 개발에 관한 중요한 자료를 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 자성유체의 제조

폐산으로 얻은 철염을 사용하여 마그네타이트(Fe_3O_4)를 합성할 때 마그네타이트의 물성에 영향을 주는 인자는 많이 있지만 출발원료에 의한 영향은 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 몰비와 철염의 농도이다. 가장 이상적인 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 몰비는 1:2이지만 반응 중에 공기에 의해서 Fe^{2+} 의 일부가 Fe^{3+} 로 산화반응을 일으키므로 Fe^{2+} 가 소량은 과잉이어야 한다. 그리고 철염의

농도에 따른 마그네타이트의 물성을 조사하기 위하여 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 가 양론적인 몰비인 1:2의 조건에서 $FeCl_2$, $FeCl_3$ 의 농도를 0.25M, 0.50M, 0.75M로 각각 조제한 후에 마그네타이트를 합성하여 진동시료형 자력계(Vibrating Sample Magnetometer)로 포화자화를 측정된 결과 각각 48emu/g, 52emu/g, 47emu/g이며, 철염의 농도가 0.50M이었을 때 마그네타이트의 물성이 가장 우수함을 알 수가 있다. 따라서 본 실험에서는 철염의 농도를 0.5M $FeCl_2$, 0.5M $FeCl_3$ 로 조제한 후에 진보⁷⁾와 같이 $FeCl_2$, $FeCl_3$ 의 몰비를 1.15 : 2의 조건으로 설정하여 마그네타이트를 합성하였다. 그리고 마그네타이트 20g에 sodium oleate를 7g을 첨가하여 90°C에서 30분간 교반시켜 흡착반응을 시킨 후에 과잉으로 흡착된 sodium oleate 흡착층을 제거하고, 마그네타이트 표면을 소수성으로 만들기 위하여 pH를 5.5로 조정하고 수회 수세하였다.

Karl Fisher 수분 측정기로 소수성 마그네타이트에 함유되어 있는 수분의 함유량을 측정된 결과 약 20.12%였으며, 이 결과로 인하여 자성유체의 분산율은 상당히 저조하였다. 수분의 영향으로 인하여 분산율이 저조하였으므로 분산율을 향상시키기 위하여 자성유체 100m에 polyoxyethylene nonylphenyl ether (POENPE n=4)를 마그네타이트 무게에 대해서 2.5wt%-30wt%를 첨가하고 분산율을 조사하였다.

분산율의 측정은 제조한 직후의 자성유체를 100 ml 메스실린더에 넣고 분산 직후와 72시간 경과 후에 상부로부터 10ml를 취하여 비중병에 넣고 비중을 측정함으로써 분산율을 구하였다. POENPE의 첨가에 따라서 이들이 분산에 어떠한 영향을 주는가를 조사하기 위하여 각 조건에서 제조한 자성유체 소량을 여과지에 흡착시킨 후에 즉시 FT-IR 스펙트럼을 조사하였고, 물위에 유포되어 있는 기름에 자성유체를 살포할 때 점도를 관찰하기 위하여 회전형 점도계(rotational viscometer, Haake Automatic Roto-Viscometer)로 전단속도(shear rate)에 따른 점도 변화를 측정하였다. 또 분산율이 가장 우수한 조건에서 제조한 자성유체의 자기적 특성을 조사하기 위하여 VSM을 이용하여 100K, 최대 자기장 5K Oe에서 포화자화와 보자력을 측정하였다.

2.2. 수면에 유포되어 있는 기름의 제거

자성유체는 기름에만 선택적으로 흡수되어야 하지만 일부가 물에 흡수될 경우에는 수면 위에 유포되어 있는 기름의 제거가 잘 되지 않는다. 자성유체의 분산율을 향상시키기 위하여 첨가한 POENPE (n=4)는 물에 소량 용해하는 특성을 갖고 있으므로

자성유체의 분산율이 우수하더라도 POENPE가 기름의 제거에 어떠한 영향을 주는지를 조사하기 위하여 조사하여 기름 제거에 가장 적합한 자성유체를 선택하였다. 수면 위에 유포되어 있는 기름 제거에 가장 적당한 자성유체를 선택하고, 자성유체의 첨가량에 따른 기름 제거 효과를 조사하기 위하여 양쪽에 영구자석(2,000 gauss)의 부착과 탈착이 가능한 원형 반응장치(지름 10cm)에 물 300ml와 원유 10ml를 넣고 그 위에 분산율이 우수한 자성유체 3종류를 0.1ml-0.8ml를 첨가하였다. 자성유체를 첨가하고 나서 10초간 교반을 시키고 이어서 반응장치에 영구자석을 장착시키고 10초가 경과한 후에 물을 밑으로 배출시켜 n-Hexan 추출물법을 사용하여 잔류하고 있는 원유의 양을 측정하여 원유 제거 효율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 자성유체의 특성

폐산에서 얻은 철염을 0.5M FeCl₂와 0.5M FeCl₃의 몰비 1.15:2.00, 반응온도 60°C, 반응시간 10 분, 현탁액의 pH=11, 공기유량 150 l/hr의 조건에서 얻은 마그네타이트를 사용하여 자성유체를 제조하였다. 이 조건에서 합성된 마그네타이트는 포화자화 (σ_{max})는 56emu/g, 평균입자 크기는 100Å, 비표면적은 32m²/g 이었다.

Fig. 1은 수분/마그네타이트를 약 20% 함유한 자성유체의 분산율을 향상시키기 위하여 POENPE를 다양하게 첨가하여 석유분산매 자성유체 100ml를 제조한 후에 그 분산성을 조사한 결과이다.

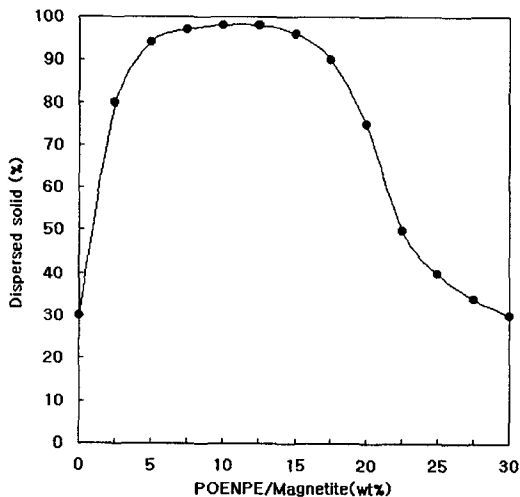


Fig. 1. Fraction(%) of dispersed particles in kerosen based ferrofluid prepared using quantities of POENPE.

마그네타이트를 20% 함유한 자성유체 100ml에 마그네타이트에 대하여 POENPE를 2.5 wt% 가하였을 때 분산율은 80%를 보여주고 있으며, 5 wt%를 첨가하였을 때는 분산율은 92%를 보여 주고 있다. 그리고 10 wt%, 15 wt% 가하였을 때는 98%로 가장 높은 분산율을 보여주고 있으며, 17.5 wt%를 첨가하였을 때는 94%로 감소하다가 20 wt%를 첨가하면 분산율은 75%로 저하되고 있다.

20 wt% 부터 분산율이 급격하게 저하하는 현상은 과잉으로 존재하는 POENPE가 서로 회합하여 미셀을 형성하기 때문으로 판단된다.

POENPE를 30 wt%를 첨가한 자성유체는 약 150 시간 경과한 후에 분산매, 계면활성제, 마그네타이트 순서로 3중층으로 분리가 일어났다.

Fig. 2는 분산율이 분산율에 따른 자성유체의 점도를 확인하기 위하여 Rotational viscometer로 전단속도에 따른 점도 변화를 측정된 결과이다.

수분/마그네타이트의 함유량이 20% 함유한 자성유체에서 POENPE를 가하지 않았을 때는 점도 변화는 일정하지 않았지만 POENPE를 2.5 wt% 가하였을 때는 전단속도 변화에 따라서 점도의 변화가 계속 일어나고 있다. 그러나 POENPE를 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%를 첨가하였을 때는 초기에는 급격한 점도의 변화가 일어났으나 전단속도가 20(1/S) 부터는 일정한 점도를 보여 주고 있다.

분산율이 우수한 자성유체는 전단속도가 증가하여도 점도는 일정하지만 분산율이 좋지 않은 자성유체는 점도의 변화가 계속 일어나고 있음을 알 수 있다.

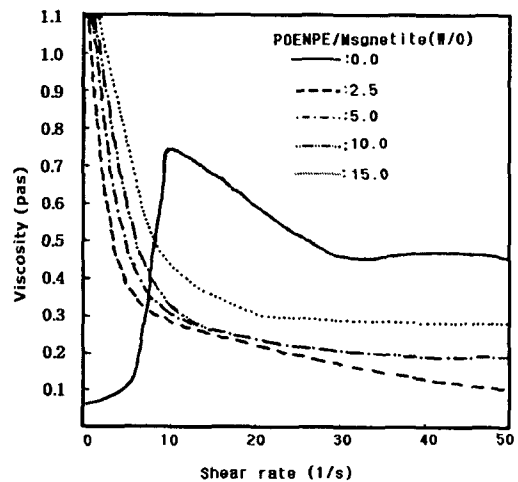


Fig. 2. Viscosity of kerosen-based ferrofluid prepared using various quantities of POENPE as function of shear rate.

Fig. 3은 분산성이 가장 양호한 조건인 POENPE를 10 wt% 첨가한 자성유체를 자기장의 변화에 따른 점도를 측정된 결과인데, 자기장이 증가함에 따라서 점도가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 특히 250Gauss 까지는 급격하게 점도가 증가하는 경향을 보여주며 그 이후부터는 거의 일정한 점도를 유지하고 있다.

자기장 하에서 점도가 증가하는 현상은 Jordan, petrsson등에 의하면, 자기장이 작용하면 자성유체는 분산매와 분산질이 서로 분리되어 응집작용을 일으키는데, 이러한 응집작용을 방지하기 위하여 자성유체는 ring 모양의 cluster를 형성함으로써 안정화되고 이에 따라서 점도의 증가가 있다고 하였다.

Fig. 4는 수분을 함유하고 있는 자성유체에서 POENPE가 분산율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 자성유체를 소량 취하여 적외선분석을 한 결과이다.

분산율이 저조한 조건인 POENPE를 가하지 않았을 때는 3500cm^{-1} 부근에서 흡착수에 기인된 O-H stretching mode가 나타나고 있으며, oleate의 흡착 peak가 (2), (3), (4)의 위치에서 강하게 나타나고 있다.

분산율이 우수한 조건인 POENPE 5%, 10%에서는 흡착수에 기인된 O-H peak는 나타나지 않으며 (5)의 위치에서 각각 POENPE에 기인된 C-C-O stretching mode, (6)의 위치에서는 polyoxyethylene group의 -O- stretching mode가 나타나고 있다. 그리고 POENPE를 가하지 않았을 때 보다 oleate 기의 흡착 peak가 약하게 나타나고 있는 것은 현탁액의 pH를 5.5로 조정하여도 수용성인 이중 흡착층은

완전하게 제거되지 않으므로 소수성인 단 분자 흡착층을 얻기 힘들다는 것을 알 수가 있다. 그리고 POENPE를 첨가함에 따라서 oleate의 흡착 peak가 약하게 나타나고 있는 것은 이중으로 흡착된 oleate가 유효하게 제거되어 소수성으로만 이루어진 단 분자 흡착층이 형성되는 것으로 사료된다. 그리고 POENPE를 가할 경우에는 1100cm^{-1} 에서 polyoxyethylene group 중의 oxy(-O)기의 흡수가 강하게 나타나고 있는 것은 마그네타이트에 강하게 결합한다는 것을 보여 주고 있다. 그리고 잉여 존재하는 POENPE는 물에 용해하여 polyoxyethylene group은 물쪽으로 향하고, nonylphenyl기는 물 바깥쪽으로 배향하여 기름상과 쉽게 혼합되게 하므로써 무의 영향은 제거된다고 본다. 이 현상으로 인하여 POENPE를 첨가하였을 때 물분자가 용매 쪽으로 이동함으로써 자성유체의 분산율이 상승하며 점도의 증가 현상이 일어난다고 사료된다. 그러나 POENPE를 20% 첨가하면 흡착수의 peak가 다시 나타나는데 이 현상은 과잉으로 존재하는 POENPE가 미셀을 형성하여 물을 효과적으로 제거시키지 못하기 때문이며, 이 결과는 분산율의 측정 결과와 잘 일치한다.

Fig. 5는 수분을 10% 함유한 자성유체에 분산율이 가장 우수한 자성유체(POENPE 10 wt% 첨가한 자성유체)의 자성을 VSM으로 100K에서 동결하여 측정된 결과이다. 포화자화 16 emu/g, 잔류자화 3.8 emu/g, 보자력 150 Oe의 값을 나타내고 있다.

3.2. 수면위에 유포되어 있는 기름의 제거

분산율이 우수하며 포화자화 16 emu/g을 갖는 자성유체를 사용하여 물위에 유포되어 있는 원유

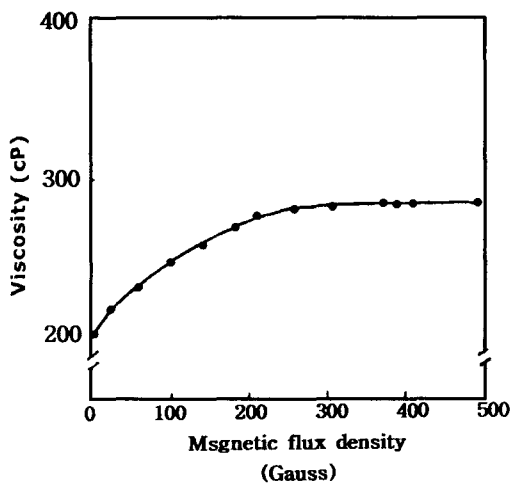


Fig. 3. Viscosity of kerosen-based ferrofluid as function of magnetic flux density.

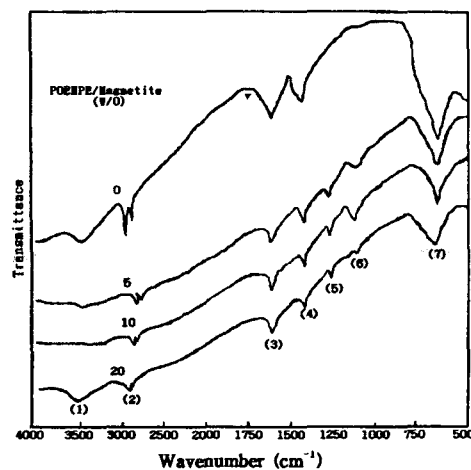


Fig. 4. FT-IR spectra of kerosen-based ferrofluid prepared using various quantities of POENPE.

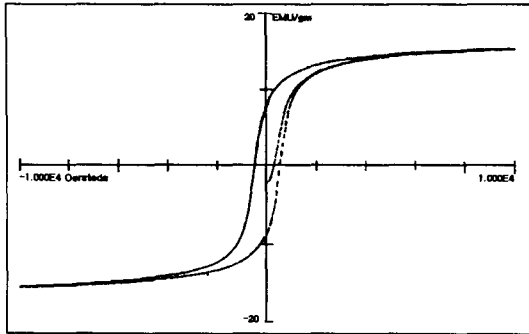


Fig. 5. Magnetization curve of Kerosine-based ferrofluid at 100k.

10ml을 제거하기 위하여 자성유체의 첨가량에 따른 기름 제거 효율을 조사한 한 결과는 Table 1과 같다.

POENPE를 5 wt%(No. 1), 10wt%(No. 2), 15 wt%(No. 3)를 첨가하여 제조한 자성유체를 원유 10ml가 유포되어 있는 물위에 0.1ml-0.8ml를 살포한 후에 10초간 교반 반응을 시키고 반응조의 양쪽에 2,000Gauss 영구자석을 접근시켰을 때 기름 제거 효율을 구한 결과인데 POENPE의 첨가량이 5 wt%(No. 1), 10 wt%(No. 2)인 자성유체는 기름 제거율이 우수하지만 15wt%를 첨가한 자성유체(No. 3)는 기름 제거율이 우수하지 못하다는 것을 알 수가 있다. 비록 자성유체의 분산율은 3 종류가 거의 비슷하지만 POENPE의 첨가량이 15 wt%에서는 기름 제거율이 좋지않은 이유는 POENPE의 친수성기가 물과 반응함으로 인하여 자성유체가 기름에만 선택적으로 반응하지 않기 때문으로 사료된다. 이러한 이유로 인하여 기름 제거율이 저조하다는 것을 알 수가 있다.

4. 결 론

폐산을 사용하여 합성한 마그네타이트에 sodium oleate를 흡착시켜 pH=5.5로 조정하여 단분자층인 소수성 마그네타이트를 얻은 후에 수분이 약 20% 함유된 상태로 석유에 분산시켜 우수한 분산율을 갖는 자성유체를 제조하고 이를 사용하여 물위에 유포된 기름을 제거한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 수분이 약 20% 함유된 소수성 마그네타이트를 석유에 분산시켰을 때 자성유체의 분산율은 약 30% 였다.
- 2) 수분/마그네타이트의 함량이 약 20%인 자성유체

Table 1. Removal percent of crude oil from the water surface using ferrofluid

sample No.	POENPE additive amount (wt%)	ferrofluid additive amount(ml)				
		0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
1	5	60	90	95	95	96
2	10	60	90	98	98	98
3	15	60	80	85	85	85

의 분산율을 향상시키기 위하여 친수기인 Polyoxyethylene 기를 4개 갖는 Polyoxyethylene nonylphenyl ether를 첨가한 결과 자성유체의 분산율이 상승하였다.

- 3) POENPE의 첨가량은 마그네타이트 함량의 10 wt%~15 wt%가 가장 적합하였으며, 15 wt% 이상에서는 오히려 분산율이 감소하였다.
- 4) 물위에 유포되어 있는 기름의 제거에는 POENPE를 5 wt%, 10 wt%를 첨가하였을 때가 우수하였으며, 15 wt%를 첨가한 자성유체는 수면에 유포된 기름제거에는 적합하지 않았다.

참 고 문 헌

- 1) Kaiser, 1972, Process for Cleaning up Oil Spils, U.S. Patent.
- 2) S. S Pappewell, 1965, U.S. Patent No. 3215572.
- 3) Kaiser, 1972, Process for Cleaning up Oil Spils, U.S. Patent.
- 4) Green, M., et al, 1986, Chemically Bonded Organic Dispersants, Pressed at the Amer. Cera. Soc. Conference on Ceramic powder, Boston, NA.
- 5) 下坂坂潤三, 1976, 日本公開特許 公報 51, 44580.
- 6) Napper, D. H., 1983, Polymeric Stabilization of Colloid Dispersion, Academic Press, Chapter 3.
- 7) 신학기, 장현명, 김태욱, 1990, Steric Stabilization에 의한 석유분산매 자성유체의 제조, 한국요업학회지, 27(5), 684-692.
- 8) Gast, A. P., C. K. Hall and W. B. Russel, 1983, Phase Separation Induced in Aqueous Colloidal Suspension by Dissolved Polymer, Farady Discus. Chem. Soc., 76, 189-201.
- 9) The Effect of Polymer on Dispersion Properties, Edited by Th. F. Tadros, Academic Press, New York, 1982.